

QUANTITATIVE BESCHREIBUNG
DES SORPTIONSVERHALTENS
MEHRERER KATIONEN
AN EINEM $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -GEL

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Rolf-Reiner Limbach
aus Berlin
D 188

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

QUANTITATIVE BESCHREIBUNG
DES SORPTIONSVERHALTENS
MEHRERER KATIONEN
AN EINEM $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -GEL

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Rolf-Reiner Limbach
aus Berlin

D 188



1. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Jan. 1971

Tag der Promotion:

Diese Arbeit wurde von Juli 1968 bis März 1970 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, Abteilung Radiochemie, unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Schulze durchgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Schulze möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stets förderndes Interesse und für seine wertvollen Ratschläge herzlich danken.

| Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Problemstellung	1
2. Versuchsdurchführung	6
2.1. Benutzte Lösungen	6
2.1.1. Fremdionenarmes Wasser	6
2.1.2. Herstellung des Eisen(III)-hydroxids	7
2.1.3. Herstellung der benutzten Laugen und Salzlösungen	7
2.2. pH-Messung	8
2.3. Sorptionsmessungen	9
2.4. Aktivitätsmessungen	11
3. Versuchsreihen, Auswertung und Diskussion	13
3.1. Wartezeit bis zur Einstellung des Sorp- tionsgleichgewichtes	13
3.2. Ermittlung der besetzbaren Stellen a_{∞} am benützten Eisen(III)-hydroxid	14
3.3. Sorption von Erdalkali-Ionen	17
3.3.1. Sorption von Ca^{2+} an Eisen(III)- hydroxid	17
3.3.2. Sorption von Sr^{2+} an Eisen(III)- hydroxid	20
3.3.3. Sorption von Ba^{2+} an Eisen(III)- hydroxid	20
3.3.4. Diskussion der gefundenen Sorptions- konstanten	21
3.4. Doppelbesetzung	24
3.5. Konkurrenzsorption	32
3.5.1. Konkurrenzsorption von Ca^{2+} und Na^{+}	33
3.5.2. Konkurrenzsorption von Ba^{2+} und Na^{+}	36
4. Fehlerrechnung	36
5. Zusammenfassung	41
6. Tabellen	46
7. Literaturverzeichnis	63

1. Einführung und Problemstellung

Wird ein Niederschlag aus einer Lösung ausgefällt, so haften ihm stets in kleinerem oder größerem Ausmaß die während der Fällung in Lösung befindlichen Ionen an, obwohl unter diesen Bedingungen das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Verbindung noch nicht erreicht wird. Diese Erscheinung wird meist als Mitfällung bezeichnet. O. Hahn¹⁾ sieht die Ursache der Mitfällung in einem Adsorptionsvorgang und stellt eine Beziehung zwischen Adsorbens und Adsorbat in dem nach ihm benannten Adsorptionssatz her: 'Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlag (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlag eine die Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden ist und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwerlöslich ist.'

Eine genauere Untersuchung der Ursachen der Mitfällung nimmt Kolthoff²⁾ vor. Er trägt den unterschiedlichen Mechanismen der Mitfällung Rechnung und trifft folgende Unterscheidung:

1. Mischkristallbildung. Darunter versteht man den Einbau von Fremdionen in das Kristallgitter des gefällten Stoffes ohne dessen Kristallstruktur zu verändern.
2. Okklusion. Diese tritt auf, wenn die Fremdionen während des Kristallwachstums adsorbiert werden und beim Aufbau des Kristalls dann mit eingeschlossen werden. Weichen die Ionenradien der Fremdionen von denen der Gitterionen ab, dann werden Hohlräume und Lockerstellen im Kristall ausgebildet.
3. Oberflächenadsorption am Niederschlag nach der Fällung. Die Fremdionen befinden sich nur an der Oberfläche des Niederschlages. Besitzt der Niederschlag eine große Oberfläche, wie z. B. das frisch gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder das $\text{Al}(\text{OH})_3$, dann kann unter bestimmten Bedingungen eine erhebliche Anreicherung der Fremdionen am Niederschlag beobachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit wird statt der Bezeichnungen 'Mitfällung' und 'Adsorption' der Sammelbegriff 'Sorp-

tion' benützt. Darunter soll allgemein das Anhaften von Ionen an Niederschlägen verstanden werden und dabei die Festlegung auf einen spezifischen Sorptionsmechanismus vermieden werden.

In der analytischen Chemie führt die Sorption von Ionen an Niederschlägen zu unerwünschten Nebeneffekten. Um die Fremdionenanlagerung am Niederschlag möglichst klein zu halten, müssen daher besondere Fällungsbedingungen beachtet werden und notfalls mehrmals umgefällt werden. In der technischen Chemie dagegen nützt man die Sorptionseigenschaften oberflächenreicher Niederschläge aus, um Lösungsmittel oder Abwässer von Ionen zu befreien, die wegen zu geringer Konzentration durch gebräuchliche Fällungsreaktionen nicht mehr erfaßt werden können. Besonders einfach lassen sich Ionensorten voneinander trennen, wenn den Ionensorten durch Wertigkeitswechsel oder Komplexbildung ganz spezifische Sorptionseigenschaften erteilt worden sind. Auch bei der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen bietet sich dieses Verfahren oft als bequeme Lösung an.

Sorptionsreaktionen von Kationen an Eisen(III)-hydroxid werden in der Literatur von einer Vielzahl von Autoren beschrieben. Zur Sorption werden die Kationen entweder vor oder nach der Fällung des Niederschlages hinzugefügt. Bei beiden Methoden findet nun die Kationensorption stets in Gegenwart einer bestimmten Fremdsalzkonzentration statt, die von der Fällung des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ stammt. Dadurch wird die Sorptionsreaktion der zu untersuchenden Kationen beeinflusst. Verwertbare Ergebnisse von Sorptionsmessungen werden daher nur erhalten, wenn innerhalb einer Versuchsreihe die Fremdsalzkonzentration konstant gehalten wird.

In der Literatur werden hauptsächlich zwei Mechanismen vorgeschlagen, die der Erklärung der Sorptionsreaktion von Kationen an Eisen(III)-hydroxid dienen sollen. Zum einen wird eine homogene Austauschreaktion des Wasserstoffs gegen ein Kation an einer OH-Gruppe des Eisen(III)-hydroxids angenommen³⁾⁻⁹⁾ und die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt. Krause¹⁰⁾ weist zum ersten Mal einwandfrei die Existenz von austausch-

barem Wasserstoff an OH-Gruppen des Eisen(III)-hydroxids nach. Zum anderen wird ein heterogener Adsorptionsmechanismus der Kationen¹¹⁾⁻¹⁵⁾ vermutet, weil sich die empirische Formel von Freundlich anwenden läßt:

$$x = a \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

x = sorbierte Kationenmenge in Mol/g-Atom Fe, c = Kationenkonzentration in Lösung in Mol/l, a bzw. n sind Konstanten. Die gefundenen Konstanten a und n müssen dabei sowohl von der Art als auch von der Konzentration des Fremdsalzes abhängen. Dadurch werden quantitative Aussagen über das absolute Sorptionsverhalten von Kationen unmöglich.

Kolthoff und Moskovitz¹⁶⁾ legen zwar auch einen heterogenen Mechanismus zugrunde, schließen aber aus ihren Meßergebnissen, daß das Eisen(III)-hydroxid primär nicht die Kationen, sondern die OH^- -Ionen adsorbiert und daran sekundär erst die Kationen angelagert werden.

Egorov und Mitarbeiter¹⁷⁾ erhalten aus Messungen der Sr-Sorption am Eisen(III)-hydroxid eine Gesetzmäßigkeit nach der Langmuir-Isothermen:

$$\frac{c_{\text{Sr}}}{b} = \frac{1}{a_{\infty} K} + \frac{c_{\text{Sr}}}{a_{\infty}}$$

c_{Sr} = Sr-Konzentration in der Lösung beim Gleichgewicht, b = sorbierte Sr-Menge im Gleichgewicht, bezogen auf die Menge des Adsorbens, a_{∞} = Kapazität des Adsorbens bei $\text{pH} = 12$, K = Konstante. Es wird in Gegenwart einer konstanten Salzkonzentration von 4 g NaCl/l gemessen. Bei kleinen Sr-Konzentrationen (unterhalb $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) weicht die gefundene Kurve vom Geradenverlauf ab, sicherlich wegen des zunehmenden Einflusses der Konkurrenzsorption von Na^+ gegenüber Sr^{2+} . Daher läßt sich aus dem Achsenabschnitt der Darstellung auch nicht die Konstante K gewinnen.

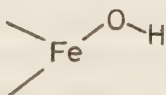
In einer vorangegangenen Arbeit¹⁸⁾ wird das Sorp-

tionsverhalten von Na^+ an gefälltem, fremdionenfrei gewaschenem Eisen(III)-hydroxid untersucht. Die Sorptionsreaktion des Na^+ läßt sich in eine einfache Beziehung kleiden, die sich nach der Langmuir-Isothermen herleiten läßt:

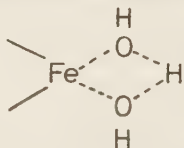
$$b_{\text{Na}} = (a_{\infty} - b_{\text{Na}}) \cdot (K_{\text{Na}} \cdot a_{\text{Na}} + K_{\text{OH}(\text{Na})} \cdot a_{\text{OH}}) \quad (1)$$

b_{Na} = Zahl der von Natrium besetzten Stellen am Adsorbens, ausgedrückt in g-Atom Na/g-Atom Fe, a_{∞} = Zahl der sorptionsfähigen Stellen am Eisen(III)-hydroxid, K_{Na} , bzw. $K_{\text{OH}(\text{Na})}$ = Sorptionskonstanten für Na^+ bzw. OH^- , a_{Na} bzw. a_{OH} = Aktivitäten von Na^+ bzw. OH^- beim Gleichgewicht in Lösung.

Als sorptionsfähige Stelle des Eisen(III)-hydroxids wird die Gruppierung

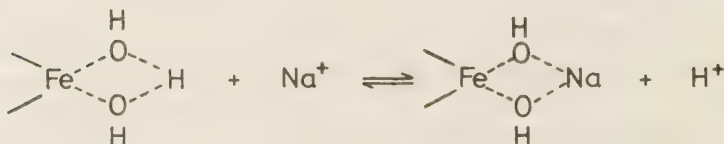


innerhalb des Makromoleküls vermutet, die unter Addition von Wasser zwei gleichwertige OH-Gruppen ausbilden soll:

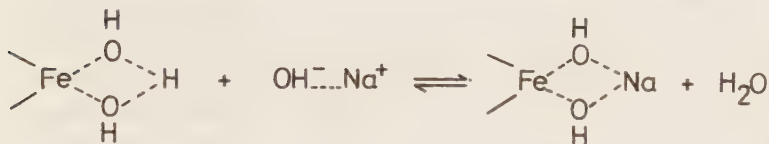


Der obige Ansatz (1) wird durch das Auftreten zweier Sorptionsmechanismen erläutert:

1. Kationenaustausch zwischen H^+ und Na^+ . Die Gleichgewichtslage ist durch K_{Na} festgelegt:



2. Adsorption von OH^- unter gleichzeitiger Mitnahme eines Na^+ -Ions infolge Coulomb'scher Anziehung und unter Verdrängung eines Moleküls Wasser vom Adsorbens:



Die Sorptionskonstante $K_{\text{OH}(\text{Na})}$ entscheidet über die Lage dieses Gleichgewichtes.

Es wird beobachtet, daß beide Reaktionen nicht gleichzeitig an einer sorptionsfähigen Stelle auftreten, sondern daß diese nicht mehr reagiert, wenn eine der beiden Reaktionen schon stattgefunden hat. Weiterhin wird festgestellt, daß eine meßbare Sorption von Cl^- und NO_3^- nicht auftritt.

In der vorliegenden Arbeit soll nun geprüft werden, inwieweit sich die beim Na^+ vorgefundenen Sorptionsverhältnisse nach Gl.(1) auch auf die Erdalkalien Ca, Sr und Ba übertragen lassen. Insbesondere interessiert, ob durch die Gegenwart zweiwertiger Kationen die Alterungsgeschwindigkeit des Eisen(III)-hydroxids verändert wird, womit auch die Zahl der sorptionsfähigen Stellen a_∞ beeinflusst würde. Ist das nicht der Fall, dann kann auch die Gültigkeit desselben Sorptionsmechanismus vorausgesetzt werden. Die neu gewonnenen Sorptionskonstanten könnten dann Aussagen über den Einfluß bestimmter Ioneneigenschaften auf die Sorptionskonstanten ermöglichen. Vor allem sind dann Abschätzungen über die Lage noch nicht gemessener Sorptionskonstanten möglich.

Aufgabe dieser Arbeit ist auch, zu prüfen, ob a_∞ tatsächlich die Zahl aller sorptionsfähigen Stellen am Eisen(III)-hydroxid darstellt, oder ob nicht doch eine höhere Beladung des Hydroxids mit Kationen erreicht werden kann. Diese Erscheinung ist gegebenenfalls zu deuten und mit den bereits bekannten Ergebnissen in Übereinstimmung zu bringen.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit soll auch Untersuchungen über die Konkurrenzsorption zweier Kationensorten beinhalten. Kenntnisse darüber sind wichtig, weil bei den meisten in der Literatur beschriebenen Sorptionsversuchen tatsächlich neben den zu sorbierenden Kationen noch diejenigen Kationen vorliegen, die vom Fällungsreagenz des Eisen(III)-hydroxids stammen. Zwangsläufig wird dadurch das Sorptionsverhalten der zu untersuchenden Kationen beeinflusst. Dieser störende Einfluß ist erfahrungsgemäß am kleinsten, wenn man einwertige Kationen benützt. man bedient sich daher zur Fällung des Eisen(III)-hydroxids hauptsächlich der Alkalihydroxide oder des Ammoniaks. Vielfach ist man sich jedoch nicht im klaren über das Ausmaß, in welchem durch diese Maßnahme eine Sorption der Kationen des Fällungsreagenzes tatsächlich unterdrückt wird. Diese Arbeit behandelt daher das Sorptionsverhalten des Na^+ in Gegenwart von Ca^{2+} bzw. Ba^{2+} . Ein Mechanismus soll gefunden werden, der die gemeinsame Sorption von Na^+ und Ca^{2+} bzw. Na^+ und Ba^{2+} beschreibt. Es wird erwartet, daß dieser Mechanismus dann auch Aussagen allgemeinerer Art über die gemeinsame Besetzung des Eisen(III)-hydroxids durch zwei Kationensorten zuläßt.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Benutzte Lösungen

2.1.1. Fremdionenarmes Wasser

Um den Fremdionengehalt des verwendeten Wassers möglichst klein zu halten, wurde Leitungswasser triestilliert und die letzte Fraktion über Stickstoff aufgefangen. Die Aufbewahrung erfolgte in N_2 -Atmosphäre in vorher mit heißem Wasserdampf ausgeblasenen Plastikflaschen mit aufgesetztem Natronkalkrohr.

2.1.2. Herstellung des Eisen(III)-hydroxids

Durch Einleiten von CO_2 -freiem Ammoniak in eine frisch bereitete Eisen(III)-nitrat-Lösung wurde in einer N_2 -Atmosphäre das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ im Zentrifugenglas ausgefällt. Zur Reinigung von den anhaftenden Fremdionen wurde 20 mal gewaschen, indem abzentrifugiert wurde, die überstehende Lösung abgesaugt, und der Niederschlag in neuem Waschwasser wieder aufgeschlämmt wurde. Bei allen Operationen wurde in N_2 -Atmosphäre gearbeitet.

In Vorversuchen wurde mit Neßler's Reagenz nachgewiesen, daß das so präparierte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nach 20 maligem Waschen keine NH_4^+ -Ionen mehr enthält. Der Karbonatgehalt wurde in Vorversuchen überprüft, indem das gewaschene $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eine Stunde lang mit karbonatfreier konzentrierter Ammoniaklösung in N_2 -Atmosphäre geschüttelt wurde, um am Adsorbens eventuell vorhandenes CO_3^{2-} gegen OH^- auszutauschen. Es wurde dann abzentrifugiert. In der überstehenden Lösung konnte nach Zusatz von Ba^{2+} -Ionen keine Ausfällung von BaCO_3 beobachtet werden.

Es wurde darauf geachtet, daß die Waschvorgänge für alle Proben nach 2 Stunden abgeschlossen waren, um einen einheitlichen Alterungsgrad des Eisen(III)-hydroxids für die darauffolgenden Sorptionsversuche zu gewährleisten.

2.1.3. Herstellung der benutzten Laugen und Salzlösungen

Die käuflichen Hydroxide von Ca und Ba (p.A. Merck), sowie von Sr (chem. rein, mit Typanalyse) enthalten einen größeren Anteil Karbonat. Die wässrige Lösung wurde deshalb vom ungelösten Karbonat abfiltriert und über N_2 aufgefangen. Entsprechend der geringen Löslichkeitsprodukte der Karbonate von Ca, Sr und Ba kann die noch in Lösung verbleibende karbonat-Konzentration vernachlässigt werden.

Eine karbonatfreie Natronlauge wurde erhalten, indem Stückchen von metallischem Na, die vorher in wasserfreiem Benzol von der umgebenden Oxidschicht befreit wurden, unter N_2 -Atmosphäre in wasser gelöst wurden.

Die genaue Konzentration der so erhaltenen Laugen wurde acidimetrisch ermittelt.

Für die Lösungen von CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 und NaCl wurden p.A.-Substanzen von Merck verwendet. Der genaue Salzgehalt wurde beim CaCl_2 und SrCl_2 komplexometrisch bestimmt¹⁹⁾. Der Gehalt von BaCl_2 wurde gravimetrisch als BaSO_4 bestimmt²⁰⁾. Die Cl^- -Ionen des NaCl wurden argentometrisch nach Mohr²¹⁾ titriert.

Zur Bereitung der benutzten Aktivlösungen wurden sehr geringe Mengen trägerhaltiger Lösungen von $^{45}\text{CaCl}_2$, $^{85}\text{SrCl}_2$, $^{133}\text{BaCl}_2$ und $^{22}\text{NaCl}$ zu den entsprechenden Inaktivlösungen hinzugefügt. Der Fehler des Trägergehaltes von bis zu $\pm 25\%$ wurde durch diese hohe Verdünnung auf unter $\pm 0,3\%$ gesenkt.

2.2. pH-Messung

Zur pH-Messung diente eine Glaselektrode (Hochalkalieleinstabmeßkette, Typ 9451) der Fa. Schott in Verbindung mit einem Präzisions-pH-Meter, Typ 'pH 35' der Fa. Knick. Durch ein besonderes Meßverfahren wurde die Glaselektrode auf OH^- -Konzentrationen geeicht. Dazu wurde die zu messende Lauge bekannter Konzentration mehrmals um einen bestimmten Faktor verdünnt. Von jeder dieser Lösungen wurde dann ein bestimmtes Teilvolumen in ein Reagenzglas mit einer genauen, für alle pH-Messungen konstanten, BaCl_2 -Einwaage einpipettiert. Die Salzeinwaage wurde so hoch gewählt, daß auch bei verschiedenen hohen Laugenkonzentrationen die Ionenstärke der Lösung - und damit der Aktivitätskoeffizient des OH^- - praktisch konstant bleibt. Die Eichkurve wurde aufgenommen, indem die in diesen Lösungen gemessenen pH-Werte in Abhängigkeit von den berechneten pH-Werten aufgetragen wurden. Wenn dann die pH-Werte der Sorptionslösungen unter denselben Bedingungen gemessen werden, lassen sich mit Hilfe dieser Eichkurve direkt die zugehörigen OH^- -Konzentrationen gewinnen.

Selbstverständlich wurden auch hier alle Arbeiten nur in N_2 -Atmosphäre ausgeführt, um den Zutritt von Luft- CO_2 zu unterbinden.

2.3. Sorptionsmessungen

Die Menge des jeweils benützten Eisen(III)-hydroxids wurde zwischen $0,5 \cdot 10^{-3}$ Mol und $2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol je Probe variiert, um je nach den vorliegenden Sorptionseffekten eine immer ausreichende Meßgenauigkeit zu erzielen. Der fremdionenfrei gewaschene Niederschlag wurde im Zentrifugenglas unter N_2 -Atmosphäre mit dem gewünschten Volumen an Lauge und Salz bekannter Konzentration versetzt. Je nach den Meßbedingungen wurde entweder die Lauge oder das Salz als Aktivlösung eingesetzt. Anschließend wurde mit Wasser anhand eines Eichringes am Zentrifugenglas auf 10 ml aufgefüllt. Dann wurde mit einem Stopfen sorgfältig verschlossen und unter häufigem Schütteln bei $25^\circ C \pm 0,1^\circ C$ im Thermostaten aufbewahrt. Nach Einstellen des Sorptionsgleichgewichtes wurde abzentrifugiert. Anschließend wurde ein bestimmtes Teilvolumen der überstehenden Lösung abpipettiert und dessen Aktivität gemessen. Ein weiteres Teilvolumen der überstehenden Lösung gelangte in einem Zentrifugenglas wie beschrieben zur pH-Messung. Danach wurde das im Zentrifugenglas verbliebene Eisen(III)-hydroxid in HCl gelöst und der Fe-Gehalt manganometrisch nach Reinhardt-Zimmermann titriert²²⁾.

Die Berechnung der in der Sorptionslösung befindlichen Kationenkonzentration erfolgt aus dem Vergleich der Aktivität der zur Sorption verwendeten Aktivlösung (Vergleichsprobe) und der im Sorptionsgleichgewicht noch angetroffenen Aktivität in der Lösung. Als Rechenbeispiel wird im folgenden die Ermittlung der in Lösung befindlichen Ba-Konzentration gezeigt. Für die Ca- und Sr-Messungen gilt der angegebene Rechengang analog.

Die Gesamtkonzentration $c_{Ba(tot)}$ an Ba, also die Summe der Ba^{2+} - und der $BaOH^+$ -Konzentration, berechnet man nach

$$c_{Ba(tot)} = \frac{\frac{(Z_n - Z_{on}) \cdot v_{10}}{v_{Pr}}}{\frac{(Z_{VP} - Z_{oVP}) \cdot v_a}{v_{VP}}} \cdot \frac{c_{Ba(A)}}{v_{10}} \cdot 10^3 \quad [Mol/l] \quad (2)$$

Die benützten Symbole bedeuten:

Z_n = Brutto-Zählrate in ipm des aus der Sorptionslösung entnommenen Teilvolumens im Gleichgewicht

Z_{on} = Nulleffekt in ipm des Reagenzglases, in dem die Aktivität der Sorptionslösung gemessen wird

Z_{VP} = Brutto-Zählrate in ipm der Vergleichsprobe, die die beim Probenansatz verwendete Ba-Aktivlösung enthält

Z_{oVP} = Nulleffekt in ipm des Reagenzglases, in dem die Aktivität der Vergleichsprobe gemessen wird

v_{10} = Volumen in ml der gesamten Sorptionslösung im Gleichgewicht; bei allen Proben beträgt dieses 10 ml

v_{Pr} = Volumen in ml des zur Aktivitätsmessung entnommenen Teils der Sorptionslösung; bei den Ba-Messungen beträgt dieses 4 ml

v_a = Volumen in ml der beim Probenansatz zugesetzten Aktivlösung; dieses ist identisch entweder mit v_L oder mit v_S , je nachdem, ob die Lauge oder das Salz die Aktivität enthält

v_{VP} = Volumen in ml der Vergleichsprobe

$c_{Ba/A}$ = Gesamtkonzentration an Barium in Mol/l, die sich beim Probenansatz in Lösung befindet; sie setzt sich zusammen aus der Ba^{2+} - und der $BaOH^+$ -Konzentration.

Im Zähler des ersten Bruches in Gl.(2) steht die Netto-Zählrate, die sich bei einer Aktivitätsmessung der gesamten Lösung von 10 ml im Sorptionsgleichgewicht ergeben würde. Im Nenner steht die Netto-Zählrate, die sich bei einer Aktivitätsmessung der Lösung vor Eintritt der Sorptionsreaktion erzielen ließe.

Die Gesamtkonzentration an Barium $c_{Ba(A)}$, die sich vor der Sorption in der Lösung befindet, erhält man nach

$$c_{Ba(A)} = \frac{c_L v_L + c_S v_S}{10^3} \quad [\text{Mol/l}] \quad (3)$$

c_L = Konzentration der Lauge in Mol/l

c_S = Konzentration des Salzes in Mol/l

v_L = Volumen der zugesetzten Lauge in ml

v_S = Volumen des zugesetzten Salzes in ml.

Einsetzen von Gl.(3) in Gl.(2) liefert

$$c_{Ba(tot)} = \frac{(Z_n - Z_{on}) \cdot v_{VP} \cdot (c_L^{v_L} + c_S^{v_S})}{(Z_{VP} - Z_{oVP}) \cdot v_a \cdot v_{Pr}} \quad [\text{Mol/l}] \quad (4)$$

Die vom Eisen(III)-hydroxid sorbierte Menge an Barium ergibt sich aus der Differenz der vor und nach der Sorption in der Lösung befindlichen Ba-Menge. Division der sorbierten Ba-Menge durch die Menge des vorliegenden Eisen(III)-hydroxids liefert die Besetzung b_{Ba} in g-Atom Ba/g-Atom Fe:

$$b_{Ba} = \frac{c_L^{v_L} + c_S^{v_S} - 10 \cdot c_{Ba(tot)}}{c_{Mn} \cdot v_{Mn}} \quad \left[\frac{\text{g-At.Ba}}{\text{g-At.Fe}} \right] \quad (5)$$

c_{Mn} = Konzentration der zur Titration des Fe^{3+} verbrauchten MnO_4^- -Lösung in val/l

v_{Mn} = Volumen in ml der bei der Fe^{3+} -Titration verbrauchten MnO_4^- -Lösung

Im Nenner von Gl.(5) stellt das Produkt $c_{Mn} \cdot v_{Mn}$ die bei der Fe^{3+} -Titration verbrauchten Äquivalente an MnO_4^- -Lösung dar und drückt damit die je Probe anwesende Menge Fe in g-Atom aus.

2.4. Aktivitätsmessungen

Die Messung der Aktivität der einzelnen Radionuklide muß je nach der Eigenschaft der Strahlung variiert werden. ^{133}Ba und ^{85}Sr sind γ -Strahler. Ihre Aktivität wurde daher in einem Bohrloch-Szintillationszähler (Firma Friesseke u. Hoepfner) gemessen. Die Impulszählung erfolgte in einem entsprechenden Zählgerät. Die Meßzeit betrug bei allen Proben 10 Minuten. Die Netto-Zählraten ergeben sich aus den Brutto-Zählraten unter Abzug des dazugehörigen Nulleffektes.

^{45}Ca ist ein schwacher β -Strahler. Die Aktivitätsmessung wurde daher an festen Präparaten im Methandurchflusszähler (Fa. Telefunken) durchgeführt. Wegen des hohen Selbstabsorptionsfaktors des ^{45}Ca in festen Präparaten muß die gemessene Aktivität anhand des jeweiligen Flachengewichtes der Probe noch korrigiert werden. Diese Korrektur konnte durch ein besonderes experimentelles Verfahren umgangen werden:

Ein bekanntes Teilvervolumen der ^{45}Ca enthaltenden Sorptionslösung wurde mit dem etwa 1000-fachen Gehalt an Trägerlösung versetzt und aus der Lösung durch Zugabe von Ammonium-Carbaminat in der Hitze CaCO_3 ausgefällt. Quantitative Fällung ist nicht erforderlich. Lediglich ein konstantes Verdünnungsverhältnis durch den großen Überschuß an inaktiver Trägerlösung muß für alle Proben eingehalten werden. Nach Absaugen im Porzellan-Filtertiegel und Trocknen bei 100°C im Trockenschrank wurde das CaCO_3 in kleine Plastikformen von genau gleichen Maßen überführt und die Oberfläche des Präparates möglichst glatt gestrichen. Das Flachengewicht beträgt dann bei allen Proben etwa 150 mg/cm^2 . Die Sättigungsdicke des ^{45}Ca ist jedoch bei etwa 50 mg/cm^2 schon erreicht²³⁾, d. h. der Selbstabsorptionsfaktor ist dann bei allen höheren Flachengewichten konstant. Er kann also eliminiert werden, wenn die Aktivitäten der Sorptionslösung und der Vergleichsprobe nach dem gleichen Verfahren gemessen werden.

In der Versuchsreihe von Kap. 4.5.1. befindet sich ein Isotopengemisch von ^{45}Ca und ^{22}Na in der Sorptionslösung. Die Aktivitätsmessung des ^{45}Ca konnte hier wie beschrieben durchgeführt werden. Bei der Fällung von CaCO_3 zur Herstellung des Lahlpräparates bleibt das ^{22}Na in Lösung und durch vorherigen Zusatz von genügend NaCl als 'Rückhalteträger' können auch Adsorptionseffekte des ^{22}Na am festen CaCO_3 ausgeschaltet werden. Die Aktivitätsmessung des ^{22}Na erfolgte mit einem anderen Teil der Sorptionslösung in einem Reagenzglas im Bohrlochszintillationszähler. Die schwache β -Strahlung des ^{45}Ca wird bei dieser Anordnung durch das Lösungsmittel, die Glaswand des Reagenzglases und die Al-Schicht über dem

Bohrlochkristall absorbiert.

Bei einer weiteren Versuchsreihe in Kap. 4.5.2. erfolgt die getrennte Erfassung der Aktivitäten von ^{133}Ba und ^{22}Na an der gleichen Probe. Bei genügend großer Verstärkung des benützten I.D.L.-Gerätes wird die bei 0,36 MeV gelegene γ -Energie des ^{133}Ba zusammen mit den bei 0,51 MeV und 1,28 MeV gelegenen γ -Energien des ^{22}Na zur Aktivitätsmessung erfaßt. Man erhält also die Summe von ^{133}Ba und ^{22}Na .

Wird die Verstärkung anschließend entsprechend verringert, dann gelangt das ^{133}Ba wegen seiner geringeren Energie nicht mehr zur Messung und es wird nur noch die Aktivität des ^{22}Na erfaßt. Mißt man gleichzeitig die Aktivität der dazugehörigen Vergleichsproben von ^{22}Na und ^{133}Ba bei den betreffenden Verstärkungseinstellungen, dann läßt sich daraus die gesuchte Na- bzw. Ba-Konzentration in der Sorptionslösung berechnen. Bei geeigneter Auswahl von Hochspannung, Kanalbreite und Diskriminator-einstellung läßt sich die Messung durch alleinige reproduzierbare Veränderung der Verstärkung am Gerät durchführen.

3. Versuchsreihen, Auswertung und Diskussion

3.1. Wartezeit bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes

Zur Aufklärung der Sorptionseigenschaften von Kationen an gefälltem Eisen(III)-hydroxid muß man die Ionenkonzentration in Lösung kennen, die sich im Gleichgewicht mit derjenigen am Festkörper befindet. Es ist daher unerläßlich, die Wartezeit bis zur Gleichgewichtseinstellung zu ermitteln. Ebenso ist zu kontrollieren, ob der erreichte Gleichgewichtszustand auch eine genügend lange Zeit erhalten bleibt. Das ist wichtig, weil das Eisen(III)-hydroxid einem ständigen Alterungsprozeß unterworfen ist und man einen Zeitraum herausuchen muß, in dem die Alterungsgeschwindigkeit genügend klein geworden ist und die Gleichgewichtslage sich dann praktisch nicht mehr

ändert.

Die Versuche hierzu wurden durchgeführt, indem Proben mit möglichst gleicher Menge Eisen(III)-hydroxid mit aktiver Ba(OH)_2 -Lösung versetzt wurden. Nach verschiedenen großen Zeitabständen wurde abzentrifugiert und ein Teilvolumen der überstehenden Lösung zur Aktivitätsmessung entnommen. Ein Vergleich der je g-Atom Fe sorbierten Menge an Ba zeigte, daß bereits nach 1 Stunde der Gleichgewichtszustand erreicht ist und dieser auch nach weiteren 5 Stunden noch keine meßbare Veränderung erfährt.

3.2. Ermittlung der besetzbaren Stellen a_{ω} am benützten Eisen(III)-hydroxid

In einer vorangegangenen Arbeit¹⁸⁾ wurde aus Sorptionsmessungen von NaOH die Zahl sorptionsfähiger Stellen am hier benützten Eisen(III)-hydroxid mit

$$a_{\omega} = 0,1263 \pm 0,0008 \quad [\text{g-Atom Na/g-Atom Fe}]$$

gefunden. Mit der dort ebenfalls angegebenen Formel (1) (Seite 4) sollte in dieser Arbeit nun geprüft werden, ob sich die beim Na^+ -Ion aufgefundenen Verhältnisse auch auf ein zweiwertiges Ion, wie das Ca^{2+} , übertragen lassen.

Wenn das der Fall ist, läßt sich die Sorptionsreaktion des Ca^{2+} am Eisen(III)-hydroxid durch folgende Formel beschreiben:

$$b_{\text{Ca}} = (a_{\omega} - b_{\text{Ca}}) \cdot (K_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{Ca}} + K_{\text{OH(Ca)}} \cdot a_{\text{OH}}) \quad (6)$$

Wird zur Sorption reines Ca(OH)_2 eingesetzt, dann läßt sich dieser Ausdruck unter gewissen Einschränkungen vereinfachen:

1. Das Ca(OH)_2 dissoziiert in seiner 2. Stufe nicht vollständig und es treten daher in Lösung auch CaOH^+ -Ionen auf. Nur wenn die Konzentrationen von Ca^{2+} und OH^- im Gleichgewicht genügend klein gehalten werden, kann der

Anteil dieser CaOH^+ -Ionen vernachlässigt werden.

2. Die individuellen Aktivitätskoeffizienten des Ca^{2+} liegen auch bei ziemlich verdünnten Lösungen noch deutlich tiefer als diejenigen des OH^- -Ions. Um auf eine einfache Beziehung zwischen der Ca-Aktivität a_{Ca} und der OH-Aktivität a_{OH} zu kommen, wurde innerhalb des betrachteten Konzentrationsbereiches mit einer linearen Abhängigkeit zwischen f_{Ca} und f_{OH} gerechnet und für alle Proben

$$a_{\text{OH}} = 2,15 \cdot a_{\text{Ca}}$$

gesetzt. In diesem Fall liegt dann bei der höchsten OH^- -Aktivität der berechnete Wert 3,4 % zu tief und bei der niedrigsten OH^- -Aktivität der berechnete Wert 4,5 % zu hoch gegenüber der tatsächlichen OH^- -Aktivität in Lösung.

Unter Berücksichtigung dieser Fehler kann dann Gl.(6) zu dem Ausdruck

$$b_{\text{Ca}} = a_{\omega} - \frac{b_{\text{Ca}}}{(K_{\text{Ca}} + 2,15 \cdot K_{\text{OH}(\text{Ca})}) \cdot a_{\text{Ca}}} \quad (7)$$

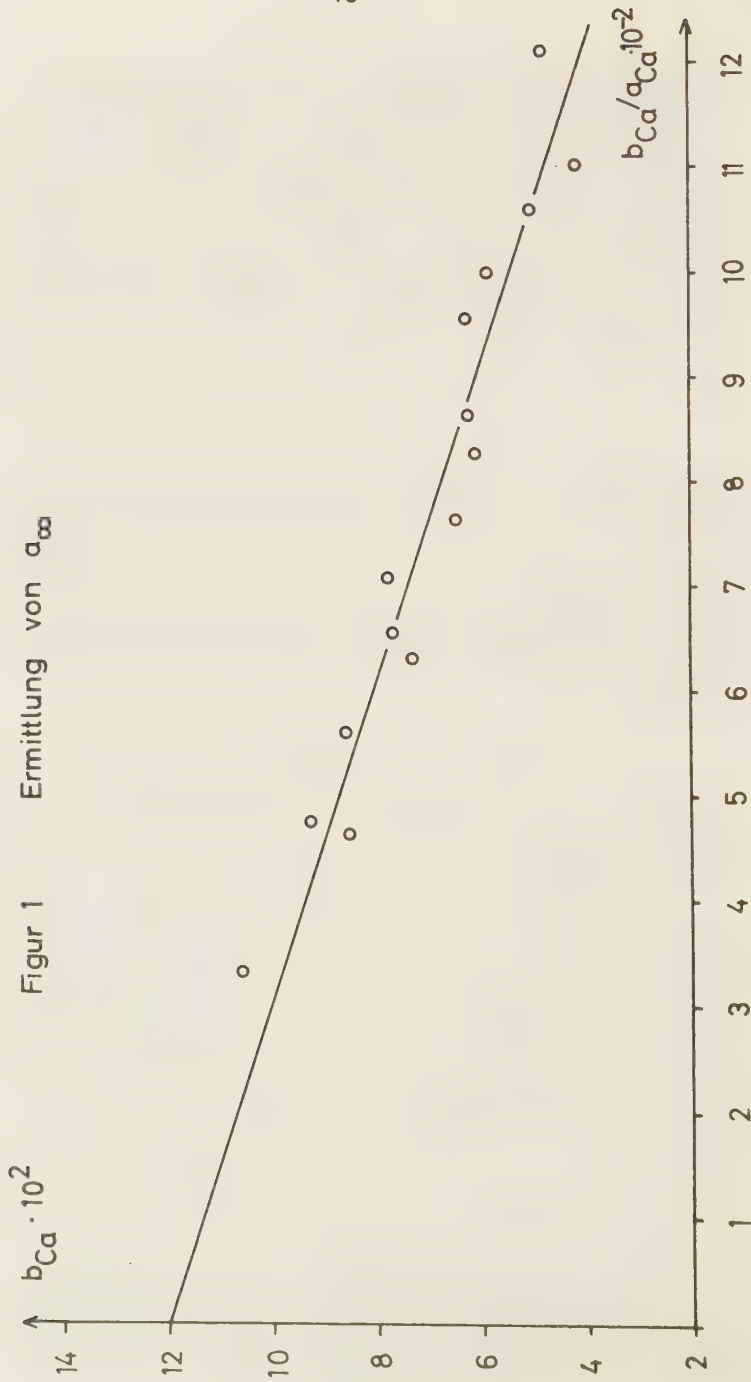
vereinfacht werden.

Die Messungen wurden, wie in Kap. 2.3. auf Seite 9 beschrieben, durchgeführt. Trägt man aus den erhaltenen Meßwerten (Tabelle 1, Seite 46) Werte von b_{Ca} gegen $b_{\text{Ca}}/a_{\text{Ca}}$ auf, so erhält man eine Gerade, deren Achsenabschnitt den Wert a_{ω} liefert. Die Geradlinigkeit der in Figur 1 (Seite 16) aufgetragenen Werte beweist, daß die zugrunde gelegten Ansätze berechtigt sind. Aus Fig. 1 ergibt sich

$$a_{\omega} = 0,120 \quad [\text{g-Atom Ca/g-Atom Fe}]$$

Dieser Wert stimmt in befriedigender Weise mit dem aus den Na^+ -Messungen gefundenen Wert überein. Weil letzterer aber genauer gemessen werden konnte, wurde er auch bei den weiteren Berechnungen eingesetzt.

Figur 1 Ermittlung von a_{∞}



Aus der Steigung der Geraden gewinnt man die Beziehung

$$K_{Ca} + 2,15 \cdot K_{OH(Ca)} = 1,52 \cdot 10^4 \quad .$$

Für den Fall $K_{Ca} \ll K_{OH(Ca)}$ (vgl. S.19) erhält man für

$$K_{OH(Ca)} = 7,10 \cdot 10^3 \quad [1/\text{Mol}]$$

3.3. Sorption von Erdalkali-Ionen

3.3.1. Sorption von Ca^{2+} an Eisen(III)-hydroxid

Während man aus Messungen mit reiner Lauge nur die Summe zweier Sorptionskonstanten erfassen kann (vgl. voriges Kap. 3.2.), gelingt die Einzelberechnung der Konstanten K_{Ca} und $K_{OH(Ca)}$, wenn man durch Salzzusatz die Ca^{2+} -Konzentration unabhängig von der OH^- -Konzentration variiert. Aus den Meßwerten von je zwei Proben 1 und 2 läßt sich dann nach Gl.(6) eine Konstante $K_{OH(Ca)}$ berechnen:

$$K_{OH(Ca)} = \frac{\frac{b_{Ca2}}{a_{\infty} - b_{Ca2}} \cdot a_{Ca1} - \frac{b_{Ca1}}{a_{\infty} - b_{Ca1}} \cdot a_{Ca2}}{a_{Ca1} \cdot a_{OH2} - a_{Ca2} \cdot a_{OH1}} \quad (8)$$

Die erforderlichen Werte von a_{OH} und a_{Ca} müssen dabei wie folgt ermittelt werden:

Aus der Aktivitätsmessung der Sorptionslösung errechnet man analog Gl.(4) (Seite 11) die Ca-Gesamtkonzentration $c_{Ca(tot)}$, die sich zusammensetzt aus der Ca^{2+} - und der $CaOH^+$ -Konzentration:

$$c_{Ca(tot)} = c_{Ca} + c_{CaOH} \quad (9)$$

Die pH-Messung liefert nicht die wahre OH^- -Konzentration c_{OH} , denn über die auf S. 8 beschriebene Eichkurve erhält man nur die Gesamtkonzentration $c_{OH(tot)}$ aller

titrierbaren OH-Gruppen in der Lauge, wozu auch diejenigen des CaOH^+ gehören:

$$c_{\text{OH}(\text{tot})} = c_{\text{OH}} + c_{\text{CaOH}} \quad (10)$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht



liefert schließlich die Gleichung

$$K_{\text{CaOH}} = \frac{f_{\text{Ca}} \cdot c_{\text{Ca}} \cdot f_{\text{OH}} \cdot c_{\text{OH}}}{f_{\text{CaOH}} \cdot c_{\text{CaOH}}} \quad (11)$$

Da der Aktivitätskoeffizient f_{CaOH} des CaOH^+ nicht bekannt ist, wurde er, sicherlich ohne einen großen Fehler zu begehen, dem des OH^- gleichgesetzt.

Die wahre OH^- -Konzentration c_{OH} in Lösung berechnet man dann aus den Gleichungen (9), (10) und (11) zu

$$c_{\text{OH}} = -A \pm \sqrt{A^2 + \frac{K_{\text{CaOH}} \cdot c_{\text{OH}(\text{tot})}}{f_{\text{Ca}}}} \quad (12)$$

mit
$$A = \frac{1}{2}(c_{\text{Ca}(\text{tot})} - c_{\text{OH}(\text{tot})} + \frac{K_{\text{CaOH}}}{f_{\text{Ca}}})$$

In der Formel stehen die Meßgrößen $c_{\text{Ca}(\text{tot})}$ und $c_{\text{OH}(\text{tot})}$ und der aus der Literatur entnommene Wert für die Massenwirkungskonstante²⁴⁾

$$K_{\text{CaOH}} = 0,05 \pm 0,001 \quad [\text{Mol/l}]$$

Da c_{CaOH} vorerst nicht bekannt ist, wird in einer ersten Überschlagsrechnung $c_{\text{CaOH}} = c_{\text{Ca}}$ gesetzt und damit die ionale Konzentration

$$I = \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (13)$$

der Lösung ermittelt. c_i ist die Konzentration des Ions i in Mol/l und z_i dessen Wertigkeit. Aus Tabellen²⁵⁾ entnimmt man dann mit Hilfe von I den zugehörigen individuellen Aktivitätskoeffizienten f_{Ca} . Damit liegen alle Größen für die Berechnung von c_{OH} nach Gl.(12) fest. Mit der dann nach Gl.(10) zu berechnenden $CaOH^+$ -Konzentration läßt sich nun über Gl.(13) ein neuer Aktivitätskoeffizient f_{Ca} aus den Tabellen entnehmen und damit wieder c_{OH} nach Gl.(12) berechnen. Dieses Verfahren braucht nicht wiederholt zu werden, weil die Abweichung in dieser 2. Näherung nur noch geringfügig ist.

f_{OH} wird ebenfalls aus Tabellen²⁵⁾ entnommen und durch Multiplikation von c_{Ca} mit f_{Ca} und c_{OH} mit f_{OH} erhält man die gesuchten Aktivitäten a_{Ca} und a_{OH} .

Da sich aus jeweils 2 Meßwerten eine Konstante $K_{OH(Ca)}$ errechnen läßt, werden bei 12 Meßwerten unter Ausnützung aller Kombinationsmöglichkeiten 66 Werte für $K_{OH(Ca)}$ erhalten. Die in Kap. 4 (Seite 41) gezeigte Mittelwertbildung liefert für

$$K_{OH(Ca)} = (6,5 \pm 0,2) \cdot 10^3 \quad [l/Mol]$$

Dieses Ergebnis stimmt auch recht gut mit dem Wert $K_{OH(Ca)} = 7,1 \cdot 10^3$ aus der reinen Laugenreihe (Seite 17) überein.

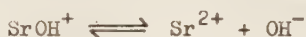
Aus Gl.(6) (Seite 14) gewinnt man mit $K_{OH(Ca)}$ für jede Probe einen zugehörigen Wert K_{Ca} . Die Mittelwertbildung und Fehlerrechnung nach Kap. 4 (Seite 36) liefert

$$K_{Ca} = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^2 \quad [l/Mol]$$

Die Tabellen 2, 3 und 4 (Seite 47-49) zeigen die Meßwerte und die berechneten Sorptionskonstanten. Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, liegt die Aktivität a_{CaOH} des $CaOH^+$ stets um einige Zehnerpotenzen unter der des Ca^{2+} , so daß eine Konkurrenzsorption von $CaOH^+$ gegenüber Ca^{2+} nicht berücksichtigt zu werden braucht.

3.3.2. Sorption von Sr^{2+} an Eisen(III)-hydroxid

Die Versuchsreihe wurde wie beim Ca^{2+} durchgeführt. Als Radionuklid wurde ^{85}Sr eingesetzt. Die zu 3.3.1. angegebenen Formeln können entsprechend angewendet werden. Die Massenwirkungskonstante für das Gleichgewicht



wurde mit $K_{\text{SrOH}} = 0,15 \pm 0,01$ [Mol/l] aus der Literatur²⁶⁾ entnommen. Da die SrOH^+ -Aktivität a_{SrOH} stets einige Zehnerpotenzen tiefer liegt als die Aktivität des Sr^{2+} , a_{Sr} , brauchte auch hier einer Konkurrenzsorption zwischen SrOH^+ und Sr^{2+} keine Bedeutung beigemessen zu werden. Mit Hilfe der in Kap. 4 (Seite 36) beschriebenen Fehlerrechnung und Mittelwertbildung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

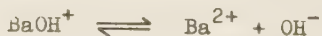
$$K_{\text{OH}(\text{Sr})} = (6,8 \pm 0,3) \cdot 10^3 \text{ [l/Mol]}$$

$$K_{\text{Sr}} = (7 \pm 2) \cdot 10^1 \text{ [l/Mol]}$$

Die Tabellen 5, 6 und 7 (Seite 50-52) zeigen die Meßwerte und die daraus berechneten Sorptionskonstanten.

3.3.3. Sorption von Ba^{2+} an Eisen(III)-hydroxid

Als Radionuklid wurde ^{133}Ba eingesetzt. Das Meßverfahren und die Berechnung der Konstanten wurden schon beim Ca^{2+} beschrieben. Analog wurden auch die entsprechenden Formeln benützt. Die Massenwirkungskonstante für das Gleichgewicht



wird in der Literatur²⁷⁾ mit $K_{\text{BaOH}} = 0,23$ [Mol/l] angegeben.

Es wurden folgende Sorptionskonstanten berechnet:

$$K_{\text{OH}(\text{Ba})} = (1,45 \pm 0,05) \cdot 10^4 \quad [1/\text{Mol}]$$

$$K_{\text{Ba}} = (5,5 \pm 0,9) \cdot 10^1 \quad [1/\text{Mol}]$$

Die Tabellen 8, 9 und 10 (Seite 52-54) enthalten die Meßwerte und die berechneten Sorptionskonstanten.

3.3.4. Diskussion der gefundenen Sorptionskonstanten

In der nachfolgenden Tabelle sind die gefundenen Sorptionskonstanten zusammengestellt. Zum Vergleich wurden auch die Sorptionskonstanten der Na-Messungen aus der vorangegangenen Arbeit¹⁸⁾ aufgenommen:

Ion	$K_{\text{OH}} \cdot 10^{-3} [1/\text{Mol}]$	$K_{\text{Kation}} \cdot 10^{-1} [1/\text{Mol}]$	Ionenpotential
Na^+	0,195	3,8	1,03
Ca^{2+}	6,5	18	2,02
Sr^{2+}	6,8	7	1,77
Ba^{2+}	14,5	5,5	1,49

Zunächst überrascht, daß die Sorptionskonstante K_{OH} für das OH^- -Ion nicht als einheitliche Konstante für alle Versuchsreihen auftritt, sondern in starkem Maße abhängt von der Natur des Kations. Während in der Reihe vom Ca^{2+} über das Sr^{2+} zum Ba^{2+} der Wert von K_{OH} steigt, liegt der beim Na^+ gemessene Wert dagegen erheblich tiefer. Das bedeutet, daß das OH^- -Ion in Gegenwart von Na^+ -Ionen in äußerst geringem Maße adsorptiv gebunden wird. Es soll versucht werden, hierfür eine Erklärung zu geben.

Die Löslichkeit der drei Erdalkalihydroxide ist wesentlich geringer als die des Na-Hydroxids, d. h. daß bei einem Vergleich der beim Lösungsvorgang der Hydroxide

aufzuwendenden Gitterenergie mit der freiwerdenden Hydrationsenergie ein kleinerer Energieaufwand beim NaOH resultiert als bei den Erdalkalihydroxiden. Dieselbe Überlegung zur Energiebilanz, nur mit umgekehrtem Vorzeichen, ist daher auch bei der Kristallisation der Hydroxide aus der Lösung zutreffend. Nimmt man an, daß bei der Adsorption von OH^- -Ionen an Eisen(III)-hydroxid unter Mitnahme des zugehörigen Kations und Fixierung desselben in zweiter Ionensphäre die adsorbierten Ionen sich zumindest teilweise ihrer Hydrathülle entledigen, dann scheint damit auch eine Vorstufe zur Ausbildung des festen Hydroxids erreicht zu sein. Daraus ließe sich dann die Erklärung ableiten, daß der Energiegewinn bei der Adsorption des OH^- in Gegenwart von Na^+ kleiner wird als in Gegenwart eines Erdalkali-Ions. Die für diesen Fall berechnete Sorptionskonstante $K_{\text{OH}(\text{Na})}$ für das Adsorptionsgleichgewicht müßte dann entsprechend tiefer liegen, wie dies auch gefunden wird.

In der Reihe der Erdalkalien läßt sich diese Deutung der Größe von K_{OH} aber nicht so konsequent weiterführen. Vom Ca^{2+} zum Ba^{2+} nimmt die Löslichkeit der Hydroxide nämlich zu und nach den obigen Überlegungen hätte das auch einen stetigen Abfall von K_{OH} zur Folge, was aber die Meßwerte nicht bestätigen. Berücksichtigt man jedoch, daß auch das am besten lösliche Erdalkalihydroxid, das $\text{Ba}(\text{OH})_2$, bei Raumtemperatur nur eine Löslichkeit von 0,23 [Mol/l] ²⁸⁾ besitzt, dann muß der Energiegewinn der OH^- -Adsorption in Gegenwart von Ba^{2+} auch noch merklich über dem bei Na^+ -Anwesenheit liegen. Innerhalb der Erdalkalireihe wird dieser Energieunterschied jedoch viel kleiner und es scheint stattdessen ein zweiter Effekt zum Tragen zu kommen:

Die Erdalkali-Kationen besitzen wegen ihrer Zweitwertigkeit ein relativ hohes Ionenpotential (Verhältnis Ionenladung : Ionenradius) und sind befähigt, die negative Ladungshülle des adsorbierten OH^- -Ions zu sich hinüberzuziehen. Mit steigendem Ionenpotential des Erdalkali-Kations wird also die Bindung zwischen OH^- -Ion und elektropositivem Fe-Atom im Eisen(III)-hydroxid in zunehmendem Maße geschwächt. Die experimentell gefunde-

nen Sorptionskonstanten des OH^- -Ions müßten also in der Reihe vom Ba^{2+} zum Ca^{2+} abnehmen, was auch aus den Meßwerten ersichtlich ist.

Vergleicht man den gemeinsamen Einfluß der beiden erwähnten Effekte auf die Größe der Konstanten K_{OH} , dann geht aus den Meßwerten hervor, daß in erster Linie die Löslichkeit der betreffenden Lauge für die Lage der Sorptionskonstanten verantwortlich zu machen ist. Erst wenn die Löslichkeit der Lauge zweier betrachteter Kationen in vergleichbarer Größenordnung liegt, gewinnt das Ionenpotential des betreffenden Kations einen merklichen Einfluß auf die Größe der Sorptionskonstanten K_{OH} .

Wendet man diese Erkenntnis auf die Reihe der Alkalikationen an, dann läßt sich abschätzen, daß der Wert der Sorptionskonstanten K_{OH} beim Li^+ unterhalb $0,195 \cdot 10^3$ liegen muß und vom K^+ bis zum Cs^+ steigt, jedoch noch nicht den beim Ca^{2+} gefundenen Wert von $K_{\text{OH}(\text{Ca})} = 6,5 \cdot 10^3$ erreichen darf. Einer späteren Arbeit bleibt es vorbehalten, diese Abschätzungen zu bestätigen.

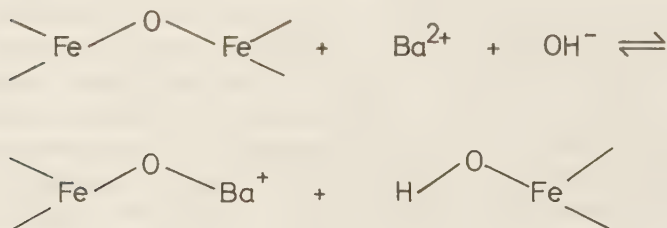
Die Werte der Sorptionskonstanten K_{Ca} , K_{Sr} , K_{Ba} und K_{Na} fallen in der angegebenen Reihenfolge. Da auch die Ionenpotentiale in derselben Richtung fallen, drängt sich hier ein Zusammenhang auf. Je kleiner nämlich die positive Ladungskonzentration des Kations wird, desto geringer wird die Coulomb'sche Abstoßung des H^+ -Ions im Eisenhydroxid (vgl. S. 4). Die entsprechende Sorptionskonstante für die Gleichgewichtsreaktion dieses Kationenaustausches müßte dann relativ klein sein. Tatsächlich weist $K_{\text{Na}} = 3,8 \cdot 10^1$ auch den niedrigsten Wert auf.

Wendet man diese Schlußfolgerung sinngemäß auf die Alkalireihe an, dann müßte der Wert vom Li^+ zum Cs^+ fallen, wobei der Wert K_{Li} zwischen K_{Sr} und K_{Ba} mit etwa $K_{\text{Li}} = 6,2 \cdot 10^1$ liegen müßte. Solche Voraussagen waren bis jetzt wegen des Fehlens quantitativer Angaben über das Sorptionsverhalten von Kationen unmöglich.

3.4. Doppelbesetzung

Die Zahl sorptionsfähiger Stellen a_{ω} am Eisen(III)-hydroxid gilt streng genommen nur bei nicht zu hohen Ionenkonzentrationen in der Lösung. Steigert man nämlich das Angebot an OH^- -Ionen und Kationen in der Sorptionslösung, dann belädt sich das Adsorbens auch über den angegebenen Grenzwert von a_{ω} hinaus mit Kationen. Diese Erscheinung konnte beim Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} beobachtet werden. Beim Na^+ könnte dieser Effekt sicherlich auch festgestellt werden, wenn man unter Berücksichtigung der niedrigen Sorptionskonstanten K_{Na} und $K_{\text{OH}(\text{Na})}$ von entsprechend hohen Na^+ - und OH^- -Konzentrationen in der Lösung ausginge.

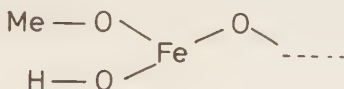
Es stellt sich nun die Frage, ob bei der Besetzung über a_{ω} hinaus weitere Sorptionsstellen am Eisen(III)-hydroxid aktiviert werden. Das könnte z. B. der Fall sein, wenn an bestimmten Stellen des vernetzten Makromoleküls die $\text{Fe} \dots \text{O} \dots \text{Fe}$ - Brücken unter Addition von OH^- und Kationen aufgesprengt werden könnten:



Die entstehende neue FeOH - Gruppe wäre dann nach Abgabe des Wasserstoffs zur weiteren Sorption eines Kations befähigt. Dieser Adsorptionsvorgang hätte also eine Zerkleinerung des vorhandenen Makromoleküls in Bruchstücke bestimmter Kettenlängen zur Folge und die Alterung des Hydroxids würde unmittelbar nach Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes bei endlichen Molekülgrößen beendet sein.

Beweise für diese Hemmung des Alterungsprozesses des Eisen(III)-hydroxids haben Kolthoff und Overholser²⁹⁾ gefunden. Sie untersuchten das Fortschreiten der Alterung,

indem sie die Desorption von sorbierten Kationen am Eisen(III)-hydroxid über längere Zeit verfolgten. Dabei ergab sich, daß in ammoniakalischen Lösungen von Co, Ni und Zn auch bei längerem Stehen praktisch keine Kationen vom Adsorbens wieder abgegeben werden. Es wird daher die Bildung von Ferriten der Struktur

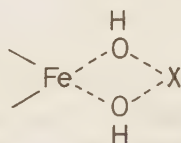


angenommen, die eine weitere Alterung des Hydroxids verhindern sollen. Dagegen konnte bei sorbiertem Ca und Mg eine Zunahme der Ionenkonzentration in Lösung nach längerem Stehen infolge Desorption beobachtet werden, was auf ein weiteres Fortschreiten des Vernetzungsvorganges des Hydroxids schließen läßt.

Um das Verhalten auch der anderen Erdalkalien zu prüfen, wurde in der vorliegenden Arbeit die Säurelöslichkeit des Eisen(III)-hydroxids als Maß für den Vernetzungsgrad untersucht. Es wurde festgestellt, daß sich der Niederschlag nach längerem Stehen in Sr^{2+} - bzw. Ba^{2+} -Lösung nur noch unvollständig in HCl löst, während sofort nach Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes der Niederschlag in HCl noch sehr gut löslich ist. Die Abnahme der Säurelöslichkeit dokumentiert also, daß der Vernetzungsvorgang des Eisen(III)-hydroxids bei Anwesenheit der Erdalkalien weiter fortschreitet. Dieses Ergebnis steht auch in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Kolthoff und Overholser für Ca^{2+} und Mg^{2+} . Damit wird klar, daß die eingangs erwähnte Vorstellung über die Bildung endlicher Molekülbruchstücke zumindest für die Erdalkalireihe nicht zutrifft und damit auch die Aktivierung zusätzlicher Sorptionsstellen am Adsorbens ausgeschlossen werden kann.

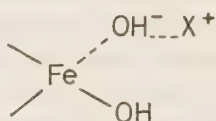
Dagegen liegt eine andere Deutung der hohen Sorptionsfähigkeit des Eisen(III)-hydroxids über a_{∞} hinaus nahe. Der Sorptionsmechanismus für die niedrige Besetzung unterhalb a_{∞} beschreibt auf S. 4 und S. 5, daß an einer

sorptionsfähigen Stelle des Adsorbens entweder ein OH^- -Ion adsorbiert wird oder der Wasserstoff gegen ein Kation ausgetauscht wird. Beide Reaktionen gleichzeitig werden nicht beobachtet. Wenn nun alle sorptionsfähigen Stellen besetzt sind, d. h. wenn a_∞ erreicht ist, erscheint es denkbar, daß durch Steigerung des Kationen- und OH^- -Angebots beide Reaktionen an derselben Stelle stattfinden. Eine durch das Kation X^+ besetzte Sorptionsstelle am Adsorbens

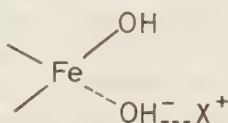


(a)

könnte man nämlich auch durch die beiden Strukturen



(b)



(c)

beschreiben. Diese Schreibweise soll veranschaulichen, daß die Form (a) den wahrscheinlichsten und energieärmsten Zustand zwischen den beiden energiereicheren Grenzstrukturen (b) und (c) darstellt. Ein Kation X^+ könnte nunmehr sorbiert werden, indem es den Wasserstoff in der OH-Gruppe der Sorptionsstelle austauscht. Man hätte also zusätzlich noch einmal die gleiche Zahl sorptionsfähiger Stellen a_∞ zur Verfügung und man kann daher von einer Doppelbesetzung sprechen.

Die Sorptionskonstanten für den Doppelbesetzungsvorgang müssen aus zwei Gründen gegenüber denen aus der Einzelbesetzung kleiner sein:

1. Lügen die Sorptionskonstanten der Einzel- und der Doppelbesetzung in vergleichbarer Größenordnung, dann müßten beide Sorptionsreaktionen fast gleichzeitig und

nicht nacheinander eintreten. Der Sorptionsvorgang ließe sich dann aber nicht mehr mit der experimentell bestätigten Gl.(6) (Seite 14) beschreiben.

2. Ist eine sorptionsfähige Stelle am Adsorbens bereits besetzt, dann wird die Annäherung eines weiteren Kations und der Austausch gegen H^+ an derselben Stelle sterisch stark behindert sein. Außerdem muß die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand (a) der sorptionsfähigen Stelle und den energiereicheren Zuständen (b) bzw. (c) aufgewendet werden. Das muß sich in der Lage des für die Doppelbesetzung maßgeblichen Sorptionsgleichgewichts und damit in einer entsprechend kleinen Sorptionskonstanten ausdrücken.

Die Sorptionsversuche zur Doppelbesetzung wurden mit Barium durchgeführt. Wegen der hohen OH^- -Konzentration lagen in den Lösungen dieser Versuchsreihe neben Ba^{2+} -Ionen in größerem Ausmaß auch $BaOH^+$ -Ionen vor.

Es darf vorausgesetzt werden, daß bei einer erheblich über a_{ω} liegenden Ba-Besetzung des Eisen(III)-hydroxids im Gleichgewicht die Zahl der für die Einzelbesetzung noch vorhandenen freien Plätze am Adsorbens verschwindend klein ist und daher gegenüber a_{ω} vernachlässigt werden darf. Die Gesamtzahl der am Adsorbens mit Ba besetzten Stellen b_{Ba} kann daher additiv zusammengesetzt werden aus der Zahl der nach der Einzelbesetzung vorliegenden besetzten Stellen a_{ω} und der Zahl der anschließend noch doppelt besetzten Stellen b_{Ba}^* :

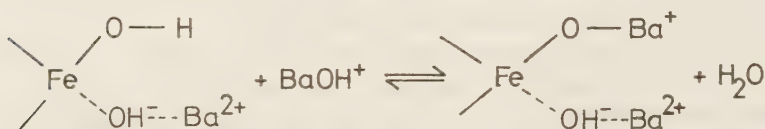
$$b_{Ba} = a_{\omega} + b_{Ba}^* \quad (14)$$

In der Einzelbesetzung werden in dieser Versuchsreihe neben Ba^{2+} -Ionen sicherlich auch $BaOH^+$ -Ionen sorbiert. Es darf aber angenommen werden, daß die als Gegenionen zum OH^- am Adsorbens sitzenden Kationen Ba^{2+} und $BaOH^+$ (vgl. Struktur (b) bzw. (c) auf Seite 26) die Reaktionsfähigkeit der zur weiteren Sorption befähigten OH^- -Gruppe gleichermaßen beeinflussen werden. Daraus kann gefolgert werden, daß die zur Doppelbesetzung vorliegenden a_{ω} Plätze mit einem einheitlichen Sorptionsvermögen ausgestattet sind.

Die Auswertung der Meßwerte ergab eine Gesetzmäßigkeit, die sich auf die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme stützt. Es wurde gefunden, daß in der Doppelbesetzung zwei verschiedene Sorptionsmechanismen auftauchen und sich daher die doppelt besetzten Stellen b_{Ba}^* zusammensetzen aus der Zahl der Stellen ${}_1b_{Ba}^*$ und ${}_2b_{Ba}^*$:

$$b_{Ba}^* = {}_1b_{Ba}^* + {}_2b_{Ba}^* \quad (15)$$

Einesteils werden ${}_1b_{Ba}^*$ Stellen nach der Einzelbesetzung nochmals besetzt, indem ein H^+ in der OH-Gruppe des Adsorbens gegen $BaOH^+$ ausgetauscht wird (Sorptionskonstante K'_{BaOH}):

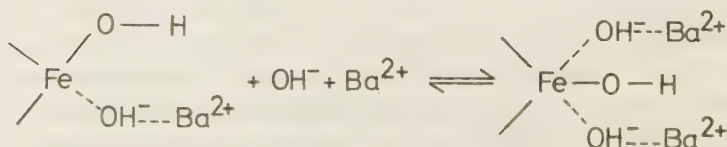


Diese Reaktion wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$${}_1b_{Ba}^* = (2a_{\omega} - b_{Ba}) \cdot K'_{BaOH} \cdot a_{BaOH} \quad (16)$$

$(2a_{\omega} - b_{Ba})$ stellt die Zahl aller noch verfügbaren freien Plätze dar.

Andernteils wird eine Zahl von ${}_2b_{Ba}^*$ Stellen besetzt, indem zusätzlich zur Einzelbesetzung noch ein zweites OH^- -Ion unter Mitnahme von Ba^{2+} adsorbiert wird (Sorptionskonstante $K'_{OH(Ba)}$):



Dieser Sorptionsvorgang wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2^{b_{Ba}^*} = (2a_{\omega} - b_{Ba}) \cdot K'_{OH(Ba)} \cdot a_{Ba} \quad (17)$$

Bei Einsetzen von Gl.(15), (16) und (17) in Gl.(14) ergibt sich:

$$b_{Ba} = a_{\omega} + (2a_{\omega} - b_{Ba}) \cdot (K'_{BaOH} \cdot a_{BaOH} + K'_{OH(Ba)} \cdot a_{Ba}) \quad (18)$$

Es fällt auf, daß in Gl.(18) die Konstante $K'_{OH(Ba)}$ mit a_{Ba} multipliziert wird und nicht, wie in der Einzelbesetzung, mit a_{OH} . Dieser scheinbare Widerspruch kann gelöst werden, wenn man sich den Vorgang der Adsorption des OH^- vor Augen führt:

OH^- -Ionen können nur in solchem Maße an das Adsorbens herangeführt und adsorbiert werden, wie Kationen als Gegenionen in zweiter Ionensphäre zur Verfügung stehen. Als Gegenionen kommen in erster Linie Ba^{2+} -Ionen in Frage, weil sie einestells stets in größerer Konzentration als die $BaOH^+$ -Ionen vorliegen und andernteils wegen der zweifach positiven Ladung eine stärkere Coulomb'sche Anziehung zum OH^- -Ion erfahren. Die OH^- -Adsorption wird also sowohl von der OH^- -Konzentration als auch von der Ba^{2+} -Konzentration beeinflusst. Die kleinere der beiden konzentrationen entscheidet dabei über den Umfang der zu bildenden $OH^- \dots Ba^{2+}$ -Gruppierungen. Wenn also im Sorptionsgleichgewicht die Werte von a_{Ba} gegenüber denen von a_{OH} tiefer liegen, so muß in Gl.(18) der Anteil der OH^- -Adsorption dadurch ausgedrückt werden, daß die Sorptionskonstante des OH^- -Ions $K'_{OH(Ba)}$ mit a_{Ba} multipliziert wird.

Statt einer Adsorption von OH^- könnte im obigen Falle auch ein Austausch von H^+ gegen Ba^{2+} am Adsorbens angenommen werden. Die allgemeine Formulierung eines Produktes $K \cdot a_{Ba}$ läßt nämlich auch diese Deutung zu und K käme dann die Bedeutung einer Sorptionskonstanten K'_{Ba} für das Ba^{2+} -Ion zu. Die berechnete Sorptionskonstante liegt aber in der Größenordnung der Sorptionskonstanten K_{Ba} aus der Einzelbesetzung. Nach den schon erwähnten

Voraussetzungen für die Doppelbesetzung (Seite 26) ist jedoch hier die Annahme eines Ba^{2+} -Austausches gegen H^+ nicht zulässig.

Je eine Sorptionskonstante K'_{BaOH} läßt sich aus den Meßwerten von zwei Proben 1 und 2 berechnen. Gl.(18) liefert dann:

$$K'_{\text{BaOH}} = \frac{\frac{b_{\text{Ba2}} - a_{\omega}}{2a_{\omega} - b_{\text{Ba2}}} \cdot a_{\text{Ba1}} - \frac{b_{\text{Ba1}} - a_{\omega}}{2a_{\omega} - b_{\text{Ba1}}} \cdot a_{\text{Ba2}}}{a_{\text{Ba1}} \cdot a_{\text{BaOH2}} - a_{\text{Ba2}} \cdot a_{\text{BaOH1}}} \quad (19)$$

Die Mittelwertbildung der erhaltenen Werte erfolgt nach dem in Kap. 4 gezeigten Verfahren. Mit dem so gefundenen K'_{BaOH} wird für jede Probe eine Konstante $K'_{\text{OH(Ba)}}$ nach Gl.(18) erhalten. Diese Werte werden ebenfalls gemittelt.

Die Konstanten K'_{BaOH} und $K'_{\text{OH(Ba)}}$ wurden aus zwei verschiedenartigen Versuchsreihen gewonnen. Aus Messungen mit reinem Ba(OH)_2 wurden die Werte

$$K'_{\text{BaOH}} = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^2 \quad [\text{l/Mol}]$$

$$K'_{\text{OH(Ba)}} = (4,3 \pm 0,2) \cdot 10^1 \quad [\text{l/Mol}]$$

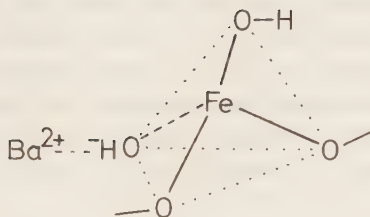
erhalten und aus Messungen mit Ba(OH)_2 unter Zusatz von BaCl_2

$$K'_{\text{BaOH}} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^2 \quad [\text{l/Mol}]$$

$$K'_{\text{OH(Ba)}} = (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^1 \quad [\text{l/Mol}]$$

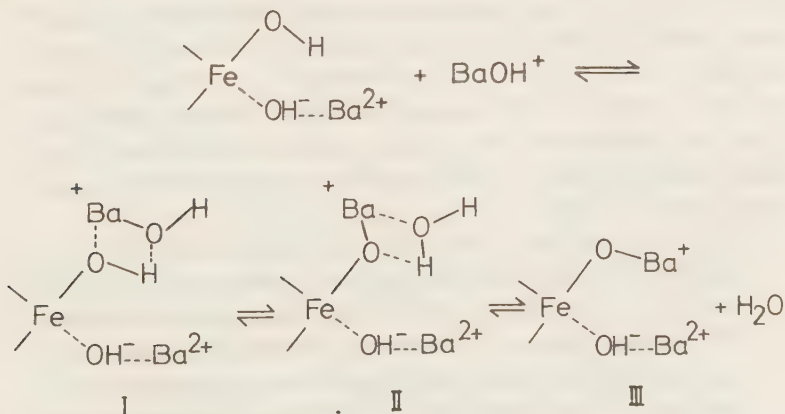
Die Tabellen 11 - 16 (Seite 55-58) enthalten die Meßwerte und die daraus berechneten Sorptionskonstanten.

Für den kleinen Wert der Sorptionskonstanten $K'_{\text{OH(Ba)}}$ in der Doppelbesetzung dürfte die ungünstige sterische Lage des zusätzlich adsorbierten OH^- -Ions am Eisen(III)-hydroxid verantwortlich sein. Nach der Einzelbesetzung liegt vermutlich ein verzerrtes Tetraeder vor,



dessen Winkel bei weiterer Adsorption von OH^- in der Doppelbesetzung nochmals stark verändert werden müssen. Der Energieaufwand hierzu wird höher sein als bei der Einzelbesetzung von OH^- , was sich auch in der Lage des Sorptionsgleichgewichtes entsprechend widerspiegeln muß.

Der Wert der Sorptionskonstanten K_{BaOH}^I liegt höher als der Wert von K_{Ba} aus der Einzelbesetzung. Das läßt sich erklären, wenn man sich vorstellt, daß die Sorptionsreaktion über folgende Zwischenstufen ablaufen könnte:



Durch Zusammentritt von H^+ aus der FeOH -Gruppe und OH^- aus dem BaOH^+ entsteht in Stufe II ein Molekül Wasser. Nach Abspaltung des Wassers bleibt die Endstufe III zurück. Die Abstoßung von H^+ in Stufe I erfolgt dabei umso leichter, je größer die positive Ladungskonzentration

des sich nähernden Kations ist. Der Abstoßungseffekt wird daher beim BaOH^+ zwar kleiner sein als beim Ba^{2+} . Durch die beim BaOH^+ aber mitgeführte OH-Gruppe kann das H^+ unter Bildung von Wasser sofort abgefangen werden, so daß der geringere Abstoßungseffekt dadurch wieder kompensiert werden dürfte. Der relativ hohe Wert der Sorptionskonstanten des BaOH^+ -Ions wird dadurch verständlich.

3.5. Konkurrenzsorption

Zur Sorption wurden Lösungen von NaCl, NaOH und CaCl_2 , sowie von NaCl, NaOH und BaCl_2 eingesetzt. In den analog zum Verfahren auf Seite 9 durchgeführten Versuchsreihen sollte das Sorptionsverhalten von Ca^{2+} bzw. Ba^{2+} in Gegenwart von Na^+ untersucht werden. Mit den erhaltenen Meßwerten sollte eine Gesetzmäßigkeit gefunden werden, die in Übereinstimmung steht mit den Ergebnissen, die schon aus dem Sorptionsverhalten der einzelnen Kationen in den vorigen Versuchsreihen gewonnen wurden.

Vergleicht man die experimentell ermittelte gemeinsame Besetzung des Eisen(III)-hydroxids durch Ca^{2+} und Na^+ bzw. Ba^{2+} und Na^+ mit derjenigen Besetzung, die sich für die einzelnen Kationensorten bei gleicher Konzentration in Abwesenheit des anderen Partners berechnen läßt, dann können zunächst die folgenden allgemeineren Aussagen gemacht werden:

1. Die Besetzung des Eisen(III)-hydroxids durch eine Kationensorte in Gegenwart einer anderen Kationensorte ist bei gleicher Ionenkonzentration stets kleiner als bei alleiniger Anwesenheit der betreffenden Kationensorte. Es handelt sich also um eine echte Konkurrenzsorption zwischen zwei Kationensorten. In Widerspruch dazu steht die von Meleshko³⁰⁾ gemachte Beobachtung, daß die Sorptionsfähigkeit von Ca^{2+} in Gegenwart von Na^+ erhöht wird. Diese Abweichung mag aber vor allem daran liegen, daß Meleshko durch Luftzutritt eine CO_2 -Sorption am Adsorbens zuließ. In einer vorangegangenen Arbeit³¹⁾ wurde schon gezeigt, daß in

diesem Falle eine merkliche Ausfällung von Erdalkalikon-
 karbonat eintritt und dadurch das echte Sorptionsver-
 halten des Kations nicht mehr richtig widergegeben
 wird.

2. Bei Anwesenheit von zwei Kationensorten in der Lösung
 kann nicht mit einer einheitlichen Sorptionskonstanten
 K_{OH} für das OH^- -Ion gerechnet werden. Das ist erklär-
 lich, denn nach den Ergebnissen der vorigen Versuchs-
 reihen hängt K_{OH} von der Natur des Kations ab.
3. In alkalischer Lösung tritt bei Erreichen einer be-
 stimmten OH^- -Konzentration keine Na^+ -Sorption mehr
 auf. Daraus geht hervor, daß sich das Sorptionsverhal-
 ten von Kationen bei der Konkurrenzsorption nach der
 Lage derjenigen Sorptionskonstanten richtet, die aus
 der Einzelionenmessung bekannt sind.

3.5.1. Konkurrenzsorption von Ca^{2+} und Na^+

Zunächst ist davon auszugehen, daß die beiden Kat-
 ionensorten sich am Adsorbens gegenseitig austauschen kön-
 nen. Die im Sorptionsgleichgewicht anzutreffende Besetzung
 von Ca läßt sich dann wie folgt aufgliedern:

$$b_{Ca} = b_{1Ca} + b_{2Ca} + b' - b'' \quad (20)$$

b_{1Ca} = Besetzung des Adsorbens durch Ca infolge Aus-
 tausch von H^+ gegen Ca^{2+}

b_{2Ca} = Besetzung des Adsorbens durch Ca infolge Fixie-
 rung am adsorbierten OH^- in zweiter Ionensphäre

b' = Besetzung des Adsorbens durch Ca infolge Aus-
 tausch von Na^+ gegen Ca^{2+}

b'' = Besetzung des Adsorbens durch Na infolge Aus-
 tausch von Ca^{2+} gegen Na^+ ; um diesen Betrag wird
 die Ca-Besetzung vermindert

Dem Ansatz (20) liegt folgendes Modell zugrunde:

Bringt man zunächst Ca^{2+} -Ionen in einer Lösung mit
 $Fe(OH)_3$ in Berührung, so wird eine bestimmte Anzahl von
 Plätzen am Adsorbens von Ca^{2+} besetzt, die ausgedrückt

wird durch b_{1Ca} und b_{2Ca} . Anschließend läßt man Na^+ -Ionen an den noch freien Plätzen am Adsorbens sorbieren. Die Zahl der auf diese Weise besetzten Plätze sei b_{1Na} und b_{2Na} . Durch den Kontakt mit einer Lösung, die gleichzeitig Ca^{2+} - und Na^+ -Ionen enthalten soll, kann dann in gewissem Umfang ein gegenseitiger Austausch der Kationen eintreten. Dabei können Na^+ -Ionen am Adsorbens zum Teil gegen das Ca^{2+} in Lösung ausgetauscht werden. Damit erhöht sich die Zahl der mit Ca besetzten Plätze um den Betrag b' . Um denselben Betrag verringert sich gleichzeitig die Zahl der von Na besetzten Plätze. Außerdem können Na^+ -Ionen in Lösung zum Teil das Ca am Adsorbens verdrängen und dadurch die Zahl der durch Ca besetzten Plätze um den Betrag b'' vermindern, bzw. die von Na besetzten Plätze um denselben Betrag erhöhen.

Auch die Na-Besetzung läßt sich wie folgt aufgliedern:

$$b_{Na} = b_{1Na} + b_{2Na} - b' + b'' \quad (21)$$

b_{1Na} = Besetzung des Adsorbens mit Na durch Austausch von H^+ gegen Na^+

b_{2Na} = Besetzung des Adsorbens mit Na durch Fixierung am adsorbierten OH^- in zweiter Ionensphäre.

Die Werte von b' und b'' müssen hier gegenüber Gl.(20) selbstverständlich mit umgekehrtem Vorzeichen auftauchen.

Nach dem Langmuir'schen Ansatz kann für die Zahl der durch Ca bzw. Na jeweils besetzten Plätze auch geschrieben werden:

$$\begin{aligned} b_{1Ca} &= (a_{\infty} - b_{Ca} - b_{Na}) K_{Ca} a_{Ca} \\ b_{2Ca} &= (a_{\infty} - b_{Ca} - b_{Na}) K_{OH(Ca)} a_{OH} \\ b_{1Na} &= (a_{\infty} - b_{Ca} - b_{Na}) K_{Na} a_{Na} \\ b_{2Na} &= (a_{\infty} - b_{Ca} - b_{Na}) K_{OH(Na)} a_{OH} \end{aligned} \quad (22)$$

$(a_{\infty} - b_{Ca} - b_{Na})$ stellt die Zahl der noch unbesetzten Stellen am Adsorbens dar.

Bei Addition von Gl.(20) und (21) heben sich die Glieder b' und b'' heraus und es ergibt sich nach Einsetzen der Gleichungen (22):

$$b_{Ca} + b_{Na} = (a_{OH} - b_{Ca} - b_{Na}) \cdot (K_{Ca} \cdot a_{Ca} + K_{OH(Ca)} \cdot a_{OH} + K_{Na} \cdot a_{Na} + K_{OH(Na)} \cdot a_{OH}) \quad (23)$$

Diese Gleichung gilt nur, wenn gleichzeitig

$$a_{Na} > a_{OH} \quad \text{und} \quad a_{Ca} > a_{OH} \quad \text{ist.}$$

Für die meisten Proben trifft jedoch die Bedingung

$$a_{Na} > a_{OH} > a_{Ca}$$

zu und nach den Erläuterungen in Kap. 3.4. (Seite 29) ist in diesen Fällen $K_{OH(Ca)}$ nicht mit a_{OH} , sondern mit a_{Ca} zu multiplizieren.

Gl.(23) sagt aus, daß alle in Lösung befindlichen Kationen sich gleichzeitig um die freien Sorptionsstellen am Adsorbens bewerben. Die Zahl der durch Ionen besetzten Plätze am Eisen(III)-hydroxid richtet sich nach der Lage der betreffenden Sorptionskonstanten und der Kationen- bzw. OH^- -Konzentration in Lösung.

Bei Proben, die trotz Anwesenheit von Na^+ in der Lösung keine Na-Sorption aufweisen, kann nach Gl.(6) und (8) (Seite 14 und 17) ohne Berücksichtigung der Na^+ -Konzentration in Lösung gerechnet werden. Das Fehlen eines Sorptionsgleichgewichtes von Na^+ zwischen Festkörper und Lösung hat nämlich zur Folge, daß die Sorption von Ca^{2+} durch Na^+ nicht mehr beeinflußt wird.

In Tabelle 17 (Seite 59) sind die Meßwerte zusammengefaßt. Außerdem wird die experimentell gefundene Besetzung von $b_{Ca} + b_{Na}$ mit der nach Gl.(23) berechneten Besetzung verglichen und deren prozentuale Abweichung gezeigt. Man erkennt eine recht gute Übereinstimmung der Werte.

3.5.2. Konkurrenzsorption von Ba^{2+} und Na^+

Die angegebene Gl.(23) beschreibt auch in befriedigender Weise die gemeinsame Sorption von Ba^{2+} und Na^+ . Auch die angegebenen Konzentrationsbedingungen sind entsprechend anzuwenden. Tabelle 18 (Seite 61) zeigt den Vergleich der experimentell gefundenen Besetzung mit der nach Gl.(23) berechneten Besetzung und deren prozentuale Abweichung.

Dadurch, daß sich zwei verschiedenartige Systeme von Konkurrenzsorptionen durch dieselbe Gl.(23) beschreiben lassen, wird auch nachträglich der Beweis für die Funktionsfähigkeit des verwendeten Modells der Konkurrenzsorption geliefert.

4. Fehlerrechnung

Um sich über die Güte von Rechenergebnissen ein Urteil bilden zu können, ist es nötig, die Fehler zu kennen, mit denen sie behaftet sind. Nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz läßt sich der Gesamtfehler (Standardabweichung) eines Wertes aus den Fehlern der einzelnen Meßgrößen berechnen. Der Gang der Fehlerrechnung soll am Beispiel der Barium-Messungen gezeigt werden.

Die Gesamtkonzentration $c_{Ba(tot)}$ an Barium im Sorptionsgleichgewicht wird nach Gl.(4) (Seite 11) ermittelt. Der zugehörige Fehler wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$\Delta c_{Ba(tot)}^2 = \left[\frac{v_{VP}(c_L v_L + c_S v_S)}{(z_{VP} - z_{oVP}) v_L v_{Pr}} \right]^2 \left\{ \Delta z_n^2 + \Delta z_{on}^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{z_n - z_{on}}{z_{VP} - z_{oVP}} \right)^2 (\Delta z_{VP}^2 + \Delta z_{oVP}^2) + \right. \\ \left. + (z_n - z_{on})^2 \left[\left(\frac{\Delta v_{VP}}{v_{VP}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{Pr}}{v_{Pr}} \right)^2 + \left(\frac{1}{c_L v_L + c_S v_S} \right)^2 \right] \right\} \\ \left\{ (v_L \Delta c_L)^2 + \left(\frac{v_S c_S \Delta v_L}{v_L} \right)^2 + (v_S \Delta c_S)^2 + (c_S \Delta v_S)^2 \right\} \quad (24)$$

In diesem Falle ist in Gl.(4) v_a durch v_L ersetzt, weil als Aktivlösung die Lauge eingesetzt wurde. Die Größen der Einzelfehler betragen dabei:

$$\Delta Z_n = \pm \sqrt{\frac{Z_n}{t}} \quad \text{Standardabweichung der Zählrate } Z_n; \\ \text{Meßzeit } t = 10 \text{ Min.}$$

$$\Delta Z_{on} = \Delta Z_{oVP} = \pm \sqrt{\frac{300}{t}} \quad \text{für alle Proben gilt:} \\ Z_{on} = Z_{oVP} = 300 \text{ ipm; } t = 10 \text{ Min.}$$

$$\Delta Z_{VP} = \pm \sqrt{\frac{Z_{VP}}{t}} \quad \text{mit } t = 10 \text{ Min.}$$

Für Δv_{Pr} , Δv_{VP} , Δv_L und Δv_S wurden die Pipettenfehler der verwendeten 1 ml- und 2 ml-Pipetten mit je $\pm 0,6 \cdot 10^{-2}$ ml eingesetzt. Δc_L und Δc_S wurden mit je $\pm 0,5 \%$ eingesetzt.

Die wahre Konzentration c_{OH} an OH^- -Ionen im Sorptionsgleichgewicht unter Berücksichtigung der anwesenden $BaOH^+$ -Ionen wird nach Gl.(12) (Seite 18) berechnet. Den Fehler Δc_{OH} findet man nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$\Delta c_{OH}^2 = \frac{1}{4}A + \frac{1}{2}B^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{K \Delta c_{OHtot}^2}{f_{Ba}} - \frac{c_{OHtot} \Delta K^2}{f_{Ba}^2} - \frac{K^2 c_{OHtot} \Delta f_{Ba}^2}{f_{Ba}^4} \right. \\ \left. - C \cdot A \right) + \\ + \frac{1}{4}B^{-1} \left[\left(\frac{K}{f_{Ba}} - C \right)^2 \Delta c_{OHtot}^2 + C^2 \Delta c_{Batot}^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{C + c_{OHtot}}{f_{Ba}} \right)^2 \Delta K^2 + \left(\frac{C \cdot K + K \cdot c_{OHtot}}{f_{Ba}^2} \right)^2 \Delta f_{Ba}^2 \right] \quad (25)$$

$$\text{mit } A = \Delta c_{OHtot}^2 + \Delta c_{Batot}^2 + \frac{\Delta K^2}{f_{Ba}^2} + \frac{K^2 \Delta f_{Ba}^2}{f_{Ba}^4}$$

$$B = C^2 + \frac{K \cdot c_{OHtot}}{f_{Ba}}$$

$$C = \frac{1}{2}(c_{Batot} - c_{OHtot} + \frac{K}{f_{Ba}})$$

Die Einzelfehler betragen:

$$\begin{aligned}\Delta c_{\text{Ohtot}} &= \pm 3 \% \\ \Delta K &= \pm 10^{-2} [1/\text{Mol}] \\ \Delta f_{\text{Ba}} &= \pm 1 \%\end{aligned}$$

Δc_{Batot} wurde aus der vorigen Berechnung nach Gl.(24) eingesetzt.

Der Fehler von a_{OH} beträgt dann:

$$\Delta a_{\text{OH}}^2 = f_{\text{OH}}^2 \Delta c_{\text{OH}}^2 + c_{\text{OH}}^2 \Delta f_{\text{OH}}^2 \quad (26)$$

und der Fehler von a_{Ba} :

$$\Delta a_{\text{Ba}}^2 = c_{\text{Ba}}^2 \Delta f_{\text{Ba}}^2 + f_{\text{Ba}}^2 (\Delta c_{\text{Batot}}^2 + \Delta c_{\text{Ohtot}}^2 + \Delta c_{\text{OH}}^2) \cdot (27)$$

Die nach Gl.(5) (Seite 11) ermittelte Ba-Besetzung b_{Ba} am Adsorbens ist mit dem Fehler Δb_{Ba} behaftet. Er wird berechnet zu:

$$\begin{aligned}\Delta b_{\text{Ba}}^2 &= \left(\frac{1}{v_{\text{Mn}} c_{\text{Mn}}}\right)^2 [v_{\text{L}}^2 \Delta c_{\text{L}}^2 + c_{\text{L}}^2 \Delta v_{\text{L}}^2 + v_{\text{S}}^2 \Delta c_{\text{S}}^2 + c_{\text{S}}^2 \Delta v_{\text{S}}^2 + 10^2 \Delta c_{\text{Batot}}^2 \\ &\quad + \left(\frac{c_{\text{L}} v_{\text{L}} + c_{\text{S}} v_{\text{S}} - 10 c_{\text{Batot}}}{v_{\text{Mn}} c_{\text{Mn}}}\right)^2 (v_{\text{Mn}}^2 \Delta c_{\text{Mn}}^2 + c_{\text{Mn}}^2 \Delta v_{\text{Mn}}^2)] \\ &\quad (28)\end{aligned}$$

Für alle Proben gilt $c_{\text{Mn}} = 10^{-1} [\text{val/l}]$ und $\Delta c_{\text{Mn}} = 5 \cdot 10^{-4} [\text{val/l}]$. Δc_{Batot} wird aus der Gl.(24) eingesetzt. Für Δv_{Mn} gilt der Bürettenfehler:

$$\begin{aligned}v_{\text{Mn}} < 25 \text{ ml}: \Delta v_{\text{Mn}} &= \pm 2 \cdot 10^{-2} \text{ ml} \\ v_{\text{Mn}} > 25 \text{ ml}: \Delta v_{\text{Mn}} &= \pm 4 \cdot 10^{-2} \text{ ml}\end{aligned}$$

Je eine Sorptionskonstante $K_{\text{OH(Ba)}}$ wird nach Gl.(8) (Seite 17) aus der Kombination der Meßwerte von zwei Proben 1 und 2 gewonnen. Das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz liefert mit dem Fehler der einzelnen Meßgrößen dieser beiden Proben die zu jedem Wert $K_{\text{OH(Ba)}}$ gehörende Standardabweichung $\Delta K_{\text{OH(Ba)}}$:

$$\begin{aligned}
 \Delta K_{OH(Ba)}^2 &= \left(\frac{1}{a_{Ba1} a_{OH2} - a_{Ba2} a_{OH1}} \right)^2 \\
 &\left\{ \frac{1}{(a_{\omega} - b_{Ba2})^4} (a_{Ba1}^2 a_{\omega}^2 \Delta b_{Ba2}^2 + b_{Ba2}^2 a_{Ba1}^2 \Delta a_{\omega}^2) \right. \\
 &+ \frac{1}{(a_{\omega} - b_{Ba1})^4} (b_{Ba1}^2 a_{Ba2}^2 \Delta a_{\omega}^2 - a_{Ba2}^2 a_{\omega}^2 \Delta b_{Ba1}^2) \\
 &+ \frac{1}{(a_{\omega} - b_{Ba2})^2 (a_{\omega} - b_{Ba1})^2} (2b_{Ba2} a_{Ba1} b_{Ba1} a_{Ba2} \Delta a_{\omega}^2) \\
 &+ \frac{1}{(a_{Ba1} a_{OH2} - a_{Ba2} a_{OH1})^2} \left[\frac{1}{(a_{\omega} - b_{Ba2})^2} \right. \\
 &\quad \left(a_{OH1}^2 b_{Ba2}^2 (a_{Ba2}^2 \Delta a_{Ba1}^2 + a_{Ba1}^2 \Delta a_{Ba2}^2) + \right. \\
 &\quad \left. + b_{Ba2}^2 a_{Ba1}^2 (a_{Ba1}^2 \Delta a_{OH2}^2 + a_{Ba2}^2 \Delta a_{OH1}^2) \right) + \\
 &\quad + \frac{1}{(a_{\omega} - b_{Ba1})^2} \\
 &\quad \left(a_{OH2}^2 b_{Ba1}^2 (a_{Ba1}^2 \Delta a_{Ba2}^2 + a_{Ba2}^2 \Delta a_{Ba1}^2) + \right. \\
 &\quad \left. + b_{Ba1}^2 a_{Ba2}^2 (a_{Ba1}^2 \Delta a_{OH2}^2 + a_{Ba2}^2 \Delta a_{OH1}^2) \right) - \\
 &\quad - \frac{1}{(a_{\omega} - b_{Ba1}) (a_{\omega} - b_{Ba2})} \\
 &\quad \left\{ 2b_{Ba2} b_{Ba1} (a_{OH1} a_{OH2} a_{Ba2}^2 \Delta a_{Ba1}^2 + \right. \\
 &\quad + a_{OH1} a_{OH2} a_{Ba1}^2 \Delta a_{Ba2}^2 + a_{Ba2}^3 a_{Ba1}^2 \Delta a_{OH2}^2 + \\
 &\quad \left. + a_{Ba1}^3 a_{Ba2}^2 \Delta a_{OH1}^2) \right\} \Big] \Big\}
 \end{aligned}$$

In den Tabellen 3, 6 und 9 werden die Werte der Sorptionskonstanten $K_{OH}(Ca)$, $K_{OH}(Sr)$ und $K_{OH}(Ba)$ den dazu-gehörigen Fehlern gegenübergestellt.

Aus jeder Probe kann ein Wert der Sorptionskonstanten K_{Ba} nach Gl.(6) (Seite 14) berechnet werden. Die entsprechende Standardabweichung ΔK_{Ba} erhält man nach:

$$\begin{aligned} \Delta K_{Ba}^2 = & \frac{1}{a_{Ba}^2} [a_{OH}^2 \Delta K_{OH}(Ba)^2 + K_{OH}(Ba)^2 \Delta a_{OH}^2 + \\ & + \frac{1}{a_{Ba}^2} \left(\frac{b_{Ba}}{a_{\omega} - b_{Ba}} - K_{OH}(Ba) a_{OH} \right)^2 \Delta a_{Ba}^2 + \\ & + \frac{1}{(a_{\omega} - b_{Ba})^4} (a_{\omega}^2 \Delta b_{Ba}^2 + b_{Ba}^2 \Delta a_{\omega}^2)] \quad (30) \end{aligned}$$

Die Tabellen 4, 7 und 10 enthalten die Sorptionskonstanten K_{Ca} , K_{Sr} und K_{Ba} mit ihren dazugehörigen Fehlern.

Der Fehler der Sorptionskonstanten K'_{BaOH} wird aus einer Formel erhalten, die ähnlich aufgebaut ist wie Gl.(29). Den Fehler der nach Gl.(18) zu berechnenden Sorptionskonstanten $K'_{OH}(Ba)$ erhält man aus der folgenden Gleichung:

$$\begin{aligned} \Delta K'_{OH}(Ba)^2 = & \frac{1}{a_{Ba}^2} [a_{BaOH}^2 \Delta K'_{BaOH}^2 + K'_{BaOH}^2 a_{BaOH}^2 + \\ & + \frac{1}{a_{Ba}^2} \left(\frac{b_{Ba} - a_{\omega}}{2a_{\omega} - b_{Ba}} - K'_{BaOH} a_{BaOH} \right)^2 \Delta a_{Ba}^2 \\ & + \frac{1}{(2a_{\omega} - b_{Ba})^4} (a_{\omega}^2 \Delta b_{Ba}^2 + b_{Ba}^2 \Delta a_{\omega}^2)] \quad (31) \end{aligned}$$

In den Tabellen 13, 14, 15 und 16 stehen die Werte der berechneten Sorptionskonstanten K'_{BaOH} und $K'_{OH}(Ba)$ mit ihren dazugehörigen Absolutfehlern.

Aus der Vielzahl der erhaltenen Sorptionskonstanten einer Versuchsreihe wurde der Mittelwert $\bar{K}$ gewonnen, indem entsprechend der Größe des Absolutfehlers jeder Wert von K mit einem Gewicht w versehen wurde und nach der folgenden Formel³²⁾ gerechnet wurde:

$$\bar{K} = K^* + \Delta$$

$$\text{mit} \quad \Delta = \frac{\sum w (K - K^*)}{\sum w}$$

K^* = arithmetischer Mittelwert aller Werte von K

Der Fehler des Mittelwertes $\bar{K}$ wird in der Literatur³²⁾ angegeben mit:

$$\sigma_{\bar{K}}^2 = \frac{\sum w (K - K^*)^2 - \Delta^2 \sum w}{n \cdot \sum w}$$

n = Zahl der verwendeten Werte von K

5. Zusammenfassung

Die Sorptionsreaktion der Kationen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} an gefälltem und fremdionenfrei gewaschenem Eisen(III)-hydroxid erreicht nach 1 Stunde die Gleichgewichtslage, die sich auch nach weiteren 5 Stunden noch nicht meßbar ändert.

Der vom Na^+ -Ion her bekannte Sorptionsmechanismus nach der Langmuir-Isothermen wurde bei den Erdalkalkationen Ca , Sr und Ba auf seine Gültigkeit untersucht. Die Zahl der sorptionsfähigen Stellen a_{ad} am benützten Eisen(III)-hydroxid wurde aus Sorptionsversuchen mit reinem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nach der Formel (7) (Seite 15):

$$b_{Ca} = a_{\infty} - \frac{b_{Ca}}{(K_{Ca} + 2,15 \cdot K_{OH(Ca)}) \cdot a_{Ca}}$$

aus einer graphischen Darstellung mit

$$a_{\infty} = 0,120 \text{ [g-Atom Ca/g-Atom Fe]}$$

entnommen. Dieser Wert stimmt in befriedigender Weise mit dem Wert $a_{\infty} = 0,1263$ [g-Atom Na/g-Atom Fe] aus der Na^{+} -Versuchsreihe einer vorangegangenen Arbeit überein. Daraus wird geschlossen, daß

1. das Eisen(III)-hydroxid demselben Alterungsprozeß wie beim Na^{+} unterworfen ist und
2. der Sorptionsmechanismus in der bekannten Form auch für die drei Erdalkali-Kationen gültig ist.

Aus der Steigung der obigen Geraden wurde die Sorptionskonstante für das OH^{-} -Ion

$$K_{OH(Ca)} = 7,1 \cdot 10^3 \text{ [l/Mol]}$$

erhalten. Die Abweichung zu dem aus einer zweiten Versuchsreihe gewonnenen Wert ist nur gering.

Durch Zusatz von $CaCl_2$ wurde die Konzentration der zu sorbierenden Ca^{2+} -Ionen unabhängig von der OH^{-} -Konzentration variiert. Je eine Sorptionskonstante $K_{OH(Ca)}$ läßt sich dann aus der Kombination der Meßwerte zweier Proben 1 und 2 nach Gl.(8) (Seite 17) errechnen:

$$K_{OH(Ca)} = \frac{\frac{b_{Ca2}}{a_{\infty} - b_{Ca2}} \cdot a_{Ca1} - \frac{b_{Ca1}}{a_{\infty} - b_{Ca1}} \cdot a_{Ca2}}{a_{Ca1} \cdot a_{OH2} - a_{Ca2} \cdot a_{OH1}}$$

Die Sorptionskonstante K_{Ca} für das Ca^{2+} -Ion erhält man aus der umgeformten Gl.(6) (Seite 14):

$$K_{Ca} = \frac{\frac{b_{Ca}}{a_{\infty} - b_{Ca}} - K_{OH(Ca)} \cdot a_{OH}}{a_{Ca}}$$

Entsprechende Sorptionsmessungen von Sr^{2+} und Ba^{2+} wurden ebenfalls durchgeführt. Zur Berechnung der betreffenden Sorptionskonstanten lassen sich die Gleichungen (8) und (6) analog anwenden. Sämtliche Messungen wurden bei 25 °C vorgenommen. Die erhaltenen Konstanten wurden unter Berücksichtigung der nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz ermittelten Absolutfehler mit Gewichten belastet und gemittelt.

Die Ergebnisse lauten:

$$K_{\text{OH}(\text{Ca})} = (6,5 \pm 0,2) \cdot 10^3 \quad [\text{l/Mol}]$$

$$K_{\text{Ca}} = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^2 \quad [\text{l/Mol}]$$

$$K_{\text{OH}(\text{Sr})} = (6,8 \pm 0,3) \cdot 10^3 \quad [\text{l/Mol}]$$

$$K_{\text{Sr}} = (7 \pm 2) \cdot 10^1 \quad [\text{l/Mol}]$$

$$K_{\text{OH}(\text{Ba})} = (1,45 \pm 0,05) \cdot 10^4 \quad [\text{l/Mol}]$$

$$K_{\text{Ba}} = (5,5 \pm 0,9) \cdot 10^1 \quad [\text{l/Mol}]$$

Es wird die Lage der Sorptionskonstanten diskutiert, insbesondere wird eine Erklärung für die Abhängigkeit der Sorptionskonstanten K_{OH} von der Natur des Kations gegeben.

Bei höheren OH^- - und Ba^{2+} -Konzentrationen wurde eine Ba-Besetzung des Eisen(III)-hydroxids über a_{ω} hinaus beobachtet. Als Erklärung hierfür wird das Auftreten einer Doppelbesetzung an einer sorptionsfähigen Stelle angenommen. Mit der Gl.(18)(Seite 29) lassen sich die Meßwerte dieser Versuchsreihen in eine Gesetzmäßigkeit kleiden:

$$b_{\text{Ba}} = a_{\omega} + (2a_{\omega} - b_{\text{Ba}}) \cdot (K'_{\text{BaOH}} \cdot a_{\text{BaOH}} + K'_{\text{OH}(\text{Ba})} \cdot a_{\text{Ba}})$$

Gl.(18) wird hergeleitet und der vermutete Ablauf der Sorptionsreaktion aufgezeigt und diskutiert. Für die angegebene Konzentrationsbedingung

$$a_{\text{OH}} > a_{\text{Ba}}$$

wird eine Erklärung gegeben.

Die Sorptionskonstanten der Doppelbesetzung wurden aus zwei verschiedenartigen Versuchsreihen bei 25 °C gewonnen. Bei Sorption reiner Lauge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhält man als Sorptionskonstante des BaOH^+ -Ions und des OH^- -Ions

$$\begin{aligned} K'_{\text{BaOH}} &= (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^2 \quad [\text{l/Mol}] \\ K'_{\text{OH}(\text{Ba})} &= (4,3 \pm 0,2) \cdot 10^1 \quad [\text{l/Mol}] \end{aligned}$$

Aus Messungen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ unter Zusatz von BaCl_2 ergibt sich

$$\begin{aligned} K'_{\text{BaOH}} &= (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^2 \quad [\text{l/Mol}] \\ K'_{\text{OH}(\text{Ba})} &= (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^1 \quad [\text{l/Mol}] \end{aligned}$$

Die Lage der Sorptionskonstanten wird diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit wurde weiterhin die Konkurrenz-sorption zwischen Ca^{2+} und Na^+ , sowie zwischen Ba^{2+} und Na^+ , untersucht. Die gemeinsame Besetzung des Eisen(III)-hydroxids durch Ca^{2+} und Na^+ kann mit der Gl.(23) (Seite 35) in befriedigender Weise beschrieben werden:

$$\begin{aligned} b_{\text{Ca}} + b_{\text{Na}} &= (a_{\omega} - b_{\text{Ca}} - b_{\text{Na}}) \cdot (K_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{Ca}} + K_{\text{OH}(\text{Ca})} \cdot a_{\text{OH}} \\ &\quad + K_{\text{Na}} \cdot a_{\text{Na}} + K_{\text{OH}(\text{Na})} \cdot a_{\text{OH}}) \end{aligned}$$

Dieser Ansatz gilt nur, wenn gleichzeitig

$$a_{\text{Na}} > a_{\text{OH}} \quad \text{und} \quad a_{\text{Ca}} > a_{\text{OH}} \quad \text{ist.}$$

Falls jedoch ist:

$$a_{\text{Na}} > a_{\text{OH}} > a_{\text{Ca}}$$

dann muß an Stelle von a_{OH} in Gl.(23) das $K_{\text{OH}(\text{Ca})}$ mit a_{Ca} multipliziert werden. Der obige Ansatz wird hergeleitet und den Tabellen 17 und 18 die Abweichung der berechneten Werte von den experimentell gefundenen gezeigt. Es wurde gefunden, daß bei Proben, die trotz Anwesenheit von Na^+ in der Lösung keine Na-Sorption aufweisen, die gleichzeitig stattfindende Ca-Sorption ohne Berücksichtigung der in Lösung befindlichen Na^+ -Konzentration berechnet werden kann.

Die gemeinsame Besetzung des Eisen(III)-hydroxids durch Ba^{2+} und Na^+ läßt sich auch in völlig analoger Weise nach Gl.(23) unter Berücksichtigung der angegebenen Konzentrationsbedingungen berechnen.

Dadurch, daß sich die Konkurrenzreaktion sowohl von Ca^{2+} und Na^+ als auch von Ba^{2+} und Na^+ durch dieselbe Gleichung beschreiben läßt, wird bewiesen, daß das Modell über den Mechanismus der Konkurrenzsorption funktioniert.

Durch die Erläuterung von Modellen für die Sorption von Kationen in der Einzelbesetzung, Doppelbesetzung und in der Konkurrenzsorption unter gleichzeitiger Angabe entsprechender Sorptionskonstanten wird erstmals eine einheitliche quantitative Beschreibung des Sorptionsverhaltens mehrerer Kationen an einem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gel erreicht.

Tabelle 1 Ermittlung der besetzbaren Stellen a_{∞}
am benützten Eisen(III)-hydroxid

$b_{Ca} \cdot 10^2$ [$\frac{g-Atom\ Ca}{g-Atom\ Fe}$]	$a_{Ca} \cdot 10^4$ [Mol/l]	$a_{OH} \cdot 10^4$ [Mol/l]	$\frac{b_{Ca} \cdot 10^{-2}}{a_{Ca}}$
6,43	0,84	1,77	7,65
5,80	0,58	1,21	10,00
8,56	1,52	3,28	5,63
7,73	1,09	2,31	7,09
6,22	0,65	1,36	9,57
4,73	0,39	0,81	12,13
10,52	3,15	7,01	3,34
9,23	1,94	4,23	4,76
7,63	1,16	2,47	6,58
6,04	0,73	1,54	8,27
4,99	0,47	0,97	10,62
4,09	0,37	0,75	11,05
8,49	1,83	3,96	4,64
7,23	1,10	2,33	6,57
6,15	0,71	1,48	8,66

Die Messungen wurden mit reiner Lauge $Ca(OH)_2$ bei
25 °C durchgeführt.

Tabelle 2 Meßwerte zur Sorption von Ca^{2+} am benützten Eisen(III)-hydroxid

Probe	$a_{\text{Ca}} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$a_{\text{CaOH}} \cdot 10^6$ [Mol/l]	$a_{\text{OH}} \cdot 10^4$ [Mol/l]	$b_{\text{Ca}} \cdot 10^2$ [$\frac{\text{g-Atom Ca}}{\text{g-Atom Fe}}$]
1	1,24	4,6	2,03	7,87
2	1,52	6,4	2,14	7,73
3	2,07	8,2	1,99	8,03
4	1,13	2,8	1,41	6,63
5	1,45	3,7	1,23	6,47
6	1,71	4,6	1,25	6,64
7	2,02	4,5	1,15	6,44
8	2,97	8,9	1,43	7,72
9	4,04	9,6	1,17	7,81
10	5,28	9,3	0,90	7,99
11	3,09	11,6	1,88	8,27
12	5,88	21,2	1,83	8,06

Die Messungen wurden mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter Zusatz von CaCl_2 bei 25 °C durchgeführt.

Tabelle 3 Berechnung der Sorptionskonstanten $K_{OH(Ca)}$
mit den Meßwerten der Tab. 2

Kombina- tion der Proben	$K \cdot 10^{-3}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-3}$ [l/Mol]	Kombina- tion der Proben	$K \cdot 10^{-3}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-3}$ [l/Mol]
1/2	12,70	4,06	4/8	5,85	0,39
1/3	7,22	0,79	4/9	6,01	0,26
1/4	9,09	1,69	4/10	6,05	0,22
1/5	7,70	0,57	4/11	5,69	0,50
1/6	7,55	0,46	4/12	7,22	0,29
1/7	7,66	0,37	5/6	6,51	2,46
1/8	6,93	0,33	5/7	7,55	1,01
1/9	6,90	0,25	5/8	5,31	0,72
1/10	6,85	0,22	5/9	5,77	0,40
1/11	6,97	0,40	5/10	5,87	0,31
1/12	7,77	0,28	5/11	4,62	1,15
2/3	4,33	0,95	5/12	7,86	0,48
2/4	3,63	2,91	6/7	8,29	1,74
2/5	5,59	0,60	6/8	4,76	0,94
2/6	5,75	0,47	6/9	5,58	0,47
2/7	6,25	0,37	6/10	5,74	0,35
2/8	5,48	0,33	6/11	2,88	2,05
2/9	5,68	0,24	6/12	8,24	0,58
2/10	5,75	0,21	7/8	-1,72	2,72
2/11	5,29	0,41	7/9	3,99	0,59
2/12	6,71	0,27	7/10	4,68	0,39
3/4	4,70	1,35	7/11	26,96	21,00
3/5	10,67	3,94	7/12	8,20	0,79
3/6	8,52	1,37	8/9	6,67	0,78
3/7	8,42	0,67	8/10	6,54	0,41
3/8	6,54	0,48	8/11	6,65	2,01
3/9	6,58	0,24	8/12	13,46	1,43
3/10	6,54	0,17	9/10	6,34	1,20
3/11	6,50	0,76	9/11	6,66	8,16
3/12	8,34	0,21	9/12	-48,03	34,90
4/5	6,35	0,83	10/11	6,58	0,57
4/6	6,39	1,09	10/12	-1,85	0,99
4/7	6,83	0,43	11/12	10,54	0,87

$a_{\omega} = 0,1263$ [g-Atom Ca/g-Atom Fe]

Tabelle 4 Berechnung der Sorptionskonstanten K_{Ca}
mit den Meßwerten der Tab. 2

Probe	$K \cdot 10^{-2}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-2}$ [l/Mol]
1	2,68	0,63
2	1,21	0,51
3	2,18	0,42
4	1,68	0,46
5	1,71	0,30
6	1,72	0,26
7	1,42	0,22
8	2,16	0,23
9	2,14	0,16
10	2,16	0,14
11	2,19	0,27
12	0,98	0,16

$$a_{\infty} = 0,1263 \text{ [g-Atom Ca/g-Atom Fe]}$$

Tabelle 5 Meßwerte zur Sorption von Sr^{2+} am benützten Eisen(III)-hydroxid

Probe	$a_{\text{Sr}} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$a_{\text{SrOH}} \cdot 10^6$ [Mol/l]	$a_{\text{OH}} \cdot 10^4$ [Mol/l]	$b_{\text{Sr}} \cdot 10^2$ [$\frac{\text{g-Atom Sr}}{\text{g-Atom Fe}}$]
1	5,10	3,4	0,97	5,23
2	5,05	6,0	1,84	7,07
3	8,69	8,9	1,46	8,10
4	2,89	3,6	1,74	7,44
5	2,90	9,8	5,26	9,72
6	4,97	17,8	5,44	10,45
7	2,98	2,6	1,14	5,87
8	5,10	5,1	1,57	7,56
9	5,04	2,6	3,13	9,13
10	8,45	10,5	2,54	9,63

Die Messungen wurden mit $\text{Sr}(\text{OH})_2$ unter Zusatz von SrCl_2 bei 25 °C durchgeführt.

Tabelle 6 Berechnung der Sorptionskonstanten $K_{OH}(Sr)$ mit den Meßwerten der Tab. 5

Kombina- tion der Proben	$K \cdot 10^{-3}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-3}$ [l/Mol]	Kombina- tion der Proben	$K \cdot 10^{-3}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-3}$ [l/Mol]
1/2	9,53	0,92	3/10	13,12	1,88
1/3	-30,82	13,77	4/5	5,41	0,54
1/4	8,70	0,54	4/6	9,50	1,53
1/5	6,24	0,39	4/7	9,33	0,99
1/6	9,14	0,77	4/8	6,96	0,59
1/7	7,98	0,65	4/9	11,31	20,68
1/8	13,05	1,45	4/10	3,88	0,79
1/9	8,81	0,65	5/6	2,62	1,05
1/10	21,87	2,93	5/7	6,01	0,19
2/3	5,12	0,47	5/8	5,71	0,18
2/4	8,00	1,15	5/9	5,32	0,32
2/5	5,84	0,45	5/10	5,11	0,23
2/6	9,02	0,99	6/7	9,45	0,34
2/7	-8,26	22,14	6/8	8,55	0,13
2/8	2,61	2,87	6/9	9,43	0,79
2/9	8,25	1,26	6/10	7,37	0,32
2/10	-11,27	6,26	7/8	0,03	1,44
3/4	6,70	0,44	7/9	9,48	1,31
3/5	5,75	0,38	7/10	-10,62	3,58
3/6	8,19	0,75	8/9	7,22	0,88
3/7	4,01	0,34	8/10	-119,52	243,25
3/8	6,15	0,76	9/10	4,32	0,76
3/9	6,89	0,57			

$a_{\infty} = 0,1263$ [g-Atom Sr/g-Atom Fe]

Tabelle 7 Berechnung der Sorptionskonstanten K_{Sr} mit den Meßwerten der Tab. 5

Probe	$K \cdot 10^{-1}$ [1/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-1}$ [1/Mol]
1	0,92	7,76
2	0,26	1,54
3	9,12	1,04
4	8,68	2,60
5	-8,29	8,51
6	22,07	7,36
7	3,16	1,54
8	8,19	1,42
9	9,58	3,07
10	17,56	2,25

$$a_{\omega} = 0,1263 \text{ [g-Atom Sr/g-Atom Fe]}$$

Tabelle 8 Meßwerte zur Sorption von Ba^{2+} am benützten Eisen(III)-hydroxid

Probe	$a_{Ba} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$a_{BaOH} \cdot 10^6$ [Mol/l]	$a_{OH} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$b_{Ba} \cdot 10^2$ [$\frac{\text{g-Atom Ba}}{\text{g-Atom Fe}}$]
1	5,16	3,4	15,05	9,03
2	5,11	3,4	15,88	9,35
3	3,80	2,6	14,55	8,77
4	8,59	2,7	7,11	8,15
5	11,65	3,0	5,86	8,02
6	5,12	1,8	7,98	7,95
7	5,11	1,7	9,15	8,00
8	2,20	0,9	9,01	7,14
9	8,47	1,6	4,38	6,76
10	8,58	2,0	5,39	5,95

Die Messungen wurden mit $Ba(OH)_2$ unter Zusatz von $BaCl_2$ bei 25 °C durchgeführt.

Tabelle 9 Berechnung der Sorptionskonstanten $K_{OH(Ba)}$ mit den Meßwerten der Tab. 8

Kombina- tion der Proben	$K \cdot 10^{-4}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-4}$ [l/Mol]	Kombina- tion der Proben	$K \cdot 10^{-4}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-4}$ [l/Mol]
1/2	3,72	3,15	3/10	1,54	0,05
1/3	1,21	0,34	4/5	1,93	0,28
1/4	1,32	0,06	4/6	1,64	0,20
1/5	1,40	0,05	4/7	1,31	0,14
1/6	1,14	0,12	4/8	1,16	0,07
1/7	1,32	0,16	4/9	2,43	0,21
1/8	0,87	0,19	4/10	5,41	0,89
1/9	1,46	0,04	5/6	1,73	0,13
1/10	1,67	0,05	5/7	1,47	0,10
2/3	0,56	0,38	5/8	1,23	0,06
2/4	1,51	0,06	5/9	-10,25	20,56
2/5	1,56	0,16	5/10	0,06	0,79
2/6	1,45	0,12	6/7	0,26	0,54
2/7	1,66	0,15	6/8	1,02	0,09
2/8	0,34	0,20	6/9	1,88	0,08
2/9	1,62	0,04	6/10	2,45	0,12
2/10	1,83	0,05	7/8	1,09	0,10
3/4	1,28	0,05	7/9	1,59	0,07
3/5	1,35	0,05	7/10	2,01	0,09
3/6	1,17	0,08	8/9	1,27	0,06
3/7	1,27	0,10	8/10	1,40	0,05
3/8	-0,24	10,02	9/10	-2,87	0,88
3/9	1,39	0,04			

$$a_{\omega} = 0,1263 \text{ [g-Atom Ba/g-Atom Fe]}$$

Tabelle 10 Berechnung der Sorptionskonstanten K_{Ba}
mit den Meßwerten der Tab. 8

Probe	$K \cdot 10^{-1}$ [1/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-1}$ [1/Mol]
1	6,32	2,80
2	10,71	3,25
3	4,26	3,42
4	9,18	1,08
5	7,64	0,98
6	10,58	1,61
7	7,87	1,67
8	-0,32	3,15
9	6,11	0,62
10	1,61	0,61

$$a_{\infty} = 0,1263 \text{ [g-Atom Ba/g-Atom Fe]}$$

Tabelle 11 Meßwerte zur Sorption von Ba^{2+} in der Doppelbesetzung; Messung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{BaCl}_2$

Probe	$a_{\text{Ba}} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$a_{\text{BaOH}} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$a_{\text{OH}} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$b_{\text{Ba}} \cdot 10^1$ [$\frac{\text{g-Atom Ba}}{\text{g-Atom Fe}}$]
1	1,21	1,90	3,62	1,820
2	1,10	1,28	2,69	1,799
3	1,17	1,06	2,08	1,789
4	1,04	0,50	1,11	1,646
5	1,57	2,35	3,42	1,855
6	1,77	3,31	4,29	2,053
7	1,73	5,19	6,91	1,975
8	1,89	6,71	0,82	2,042

Temperatur: 25 °C

Tabelle 12 Meßwerte zur Sorption von Ba^{2+} in der Doppelbesetzung; Messung mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Probe	$a_{\text{Ba}} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$a_{\text{BaOH}} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$a_{\text{OH}} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$b_{\text{Ba}} \cdot 10^1$ [$\frac{\text{g-Atom Ba}}{\text{g-Atom Fe}}$]
1	1,73	6,01	7,79	2,012
2	1,59	5,29	7,67	1,996
3	1,45	4,20	6,66	1,878
4	1,31	3,20	5,62	1,836
5	1,10	2,21	4,62	1,768
6	1,73	6,82	9,05	2,022
7	1,60	5,19	7,48	1,934
8	1,35	3,50	5,97	1,862

Temperatur: 25 °C

Tabelle 13 Berechnung der Sorptionskonstanten K'_{BaOH}
in der Doppelbesetzung mit den Meßwerten
der Tab. 11

Kombination der Proben	$K \cdot 10^{-2}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-2}$ [l/Mol]
1/2	-0,45	2,52
1/3	0,70	1,70
1/4	2,16	2,75
1/5	11,07	210,86
1/6	9,80	56,61
1/7	0,66	1,26
1/8	0,99	1,22
2/3	2,50	12,66
2/4	3,72	6,33
2/5	-3,49	15,75
2/6	3,83	8,44
2/7	0,41	0,75
2/8	0,75	0,82
3/4	4,47	9,57
3/5	-0,81	2,06
3/6	3,47	4,94
3/7	0,67	0,79
3/8	0,92	0,78
4/5	1,41	1,64
4/6	3,78	3,32
4/7	1,31	1,04
4/8	1,41	0,85
5/6	10,08	38,23
5/7	1,24	1,73
5/8	1,41	1,34
6/7	-1,69	3,13
6/8	-0,54	0,81
7/8	1,88	8,17

Tabelle 14 Berechnung der Sorptionskonstanten K_{BaOH}^I
in der Doppelbesetzung mit den Meßwerten
der Tab. 12

Kombina- tion der Proben	$K \cdot 10^{-2}$ [l/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-2}$ [l/Mol]
1/2	-2,23	34,95
1/3	3,25	45,91
1/4	2,02	5,36
1/5	1,61	2,94
1/6	0,58	4,47
1/7	6,02	79,99
1/8	1,97	6,24
2/3	4,94	32,67
2/4	2,66	8,41
2/5	2,00	4,17
2/6	-0,05	2,36
2/7	19,50	702,30
2/8	2,74	10,57
3/4	0,43	2,93
3/5	0,53	1,74
3/6	2,06	6,14
3/7	1,58	12,73
3/8	-0,50	5,88
4/5	0,64	4,13
4/6	1,57	3,23
4/7	0,94	5,10
4/8	2,28	40,84
5/6	1,36	2,17
5/7	0,83	1,97
5/8	1,06	4,93
6/7	2,32	10,43
6/8	1,49	13,52
7/8	0,63	2,81

Tabelle 15 Berechnung der Sorptionskonstanten $K'_{OH(Ba)}$ in der Doppelbesetzung mit den Meßwerten der Tab. 11

Probe	$K \cdot 10^{-1}$ [1/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-1}$ [1/Mol]
1	4,97	1,46
2	5,56	1,26
3	5,17	0,95
4	3,70	0,67
5	3,39	1,22
6	7,54	1,80
7	4,48	2,11
8	4,96	2,11

Tabelle 16 Berechnung der Sorptionskonstanten $K'_{OH(Ba)}$ in der Doppelbesetzung mit den Meßwerten der Tab. 12

Probe	$K \cdot 10^{-1}$ [1/Mol]	$\Delta K \cdot 10^{-1}$ [1/Mol]
1	4,94	2,39
2	5,38	2,45
3	3,64	2,18
4	3,90	2,02
5	4,05	1,96
6	4,75	2,70
7	3,85	2,28
8	4,09	2,10

Tabelle 17

Meßwerte der Konkurrenzsorption von Ca^{2+} und Na^+ und die Berechnung der gemeinsamen Besetzung des benützten Eisen(III)-hydroxids durch Ca und Na;
Temperatur: 25 °C

$a_{\text{Ca}} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$a_{\text{Na}} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$a_{\text{OH}} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$b_{\text{Ca}} \cdot 10^2$ [g-Atom Ca] [g-Atom Fe]	$b_{\text{Na}} \cdot 10^2$ [g-Atom Na] [g-Atom Fe]	$(b_{\text{Ca}} + b_{\text{Na}}) \cdot 10^2$ experim.	$(b_{\text{Ca}} + b_{\text{Na}}) \cdot 10^2$ berechnet	Abweichung der Berech- nung in %
0,42	16,00	1,71	0,16	6,55	6,71	6,22	- 7,3
0,27	21,80	1,68	0,22	6,76	6,98	6,82	- 2,3
0,21	3,54	3,95	0,22	6,32	6,54	6,04	- 7,6
0,08	27,80	1,65	0,28	6,86	7,14	7,33	+ 2,7
0,27	3,82	3,85	0,28	6,12	6,40	6,03	- 5,8
0,27	3,95	3,50	0,31	5,60	5,91	5,80	- 1,9
0,29	4,21	3,80	0,39	5,69	6,08	6,05	- 0,5
0,54	4,37	3,35	0,54	5,34	5,88	5,82	- 1,0
0,56	4,82	3,15	0,74	5,00	5,74	5,74	± 0
0,67	4,99	2,67	0,84	4,47	5,31	5,43	+ 2,3
0,69	5,36	2,49	1,05	4,08	5,13	5,35	+ 2,3
0,50	5,50	2,02	2,14	2,68	4,82	4,91	+ 1,9

$a_{Ca} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$a_{Na} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$a_{OH} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$b_{Ca} \cdot 10^2$ [$\frac{g-Atom Ca}{g-Atom Fe}$]	$b_{Na} \cdot 10^2$ [$\frac{g-Atom Na}{g-Atom Fe}$]	$(b_{Ca} + b_{Na}) \cdot 10^2$ experim.	$(b_{Ca} + b_{Na}) \cdot 10^2$ berechnet	Abweichung der Berech- nung in %
0,40	5,32	1,65	2,57	2,19	4,76	4,48	- 5,9
2,56	11,10	6,48	3,62	4,53	8,15	8,27	+ 1,5
3,54	16,40	10,04	6,16	3,19	9,35	9,37	+ 0,2
78,00	13,40	0,15	6,77	0,55	7,32	7,87	+ 7,5
115,00	8,78	0,18	7,84	0,25	8,09	8,07	- 0,2
72,60	21,70	0,19	7,99	0,88	8,87	8,76	- 1,2
88,00	10,04	0,19	8,12	0,88	9,00	8,19	- 9,0
135,00	24,20	0,19	8,52	1,45	9,97	8,97	-10,0
68,10	30,50	0,21	8,89	0,86	9,75	9,20	- 5,6
137,00	13,60	0,15	7,14	-	7,14	6,94	- 2,8
101,00	13,80	0,15	7,26	-	7,26	6,86	- 5,5
157,00	7,16	0,21	7,85	-	7,85	7,81	- 0,5
184,00	4,53	0,21	8,35	-	8,35	7,97	- 4,5

Tabelle 18

Messwerte der Konkurrenzsorption von Ba^{2+} und Na^+ und die Berechnung der gemeinsamen Besetzung des benutzten Eisen(III)-hydroxids durch Ba und Na;
Temperatur: 25 °C

$a_{\text{Ba}} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$a_{\text{Na}} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$a_{\text{OH}} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$b_{\text{Ba}} \cdot 10^2$ [$\frac{\text{g-Atom Ba}}{\text{g-Atom Fe}}$]	$b_{\text{Na}} \cdot 10^2$ [$\frac{\text{g-Atom Na}}{\text{g-Atom Fe}}$]	$(b_{\text{Ba}} + b_{\text{Na}}) \cdot 10^2$ experim.	$(b_{\text{Ba}} + b_{\text{Na}}) \cdot 10^2$ berechnet	Abweichung der Berechnung in %
0,30	2,66	7,36	0,10	9,38	9,48	9,01	- 4,9
0,92	2,05	7,30	0,10	9,27	9,37	8,84	- 5,7
0,54	1,44	3,67	0,19	7,39	7,58	7,24	- 4,5
0,62	1,89	7,82	0,21	9,15	9,36	8,84	- 5,5
0,47	2,06	1,66	0,22	6,83	7,05	6,82	- 3,3
0,49	1,52	4,80	0,31	7,44	7,75	7,74	- 0,1
0,75	1,23	1,17	0,31	5,48	5,79	5,63	- 2,8
0,46	1,25	1,15	0,39	5,06	5,45	5,48	+ 0,6
2,48	0,75	4,77	0,41	6,96	7,37	7,72	+ 4,7
1,53	1,35	1,76	0,45	6,22	6,67	6,55	- 1,8
2,48	0,89	4,33	0,86	6,57	7,43	7,66	+ 3,1

Fortsetzung von Tabelle 18

$a_{Ba} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$a_{Na} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$a_{OH} \cdot 10^3$ [Mol/l]	$b_{Ba} \cdot 10^2$ [g-Atom Ba] [g-Atom Fe]	$b_{Na} \cdot 10^2$ [g-Atom Na] [g-Atom Fe]	$(b_{Ba} + b_{Na}) \cdot 10^2$ experim.	$(b_{Ba} + b_{Na}) \cdot 10^2$ berechnet	Abweichung der Berech- nung in %
3,56	1,01	3,50	1,24	5,87	7,11	7,74	+ 8,9
3,65	1,14	2,88	1,70	5,29	6,99	7,63	+ 9,2
1,79	1,34	3,86	2,11	6,18	8,29	7,62	- 8,1
5,34	2,01	1,72	4,51	3,47	7,98	8,24	+ 3,3
4,94	2,08	1,97	4,78	3,28	8,06	8,26	+ 2,5
2,43	2,32	0,75	5,81	2,04	7,85	7,32	- 6,5
177,00	2,67	0,09	7,76	-	7,76	7,41	- 4,5
385,00	4,02	0,12	8,12	-	8,12	8,35	+ 2,8
487,00	0,85	0,30	9,79	-	9,79	10,39	+ 6,1
435,00	1,68	0,26	9,87	-	9,87	10,10	+ 2,3
417,00	2,46	0,32	10,09	-	10,09	10,46	+ 3,7
814,00	1,62	0,25	10,68	-	10,68	10,15	- 5,0

7. Literaturverzeichnis

- 1) O. Hahn, O. Erbacher u. N. Feichtinger
Ber. 59, 2014 (1926)
- 2) I.M. Kolthoff J. Phys. Chem. 36, 860 (1932)
- 3) Z. Kolarik u. V. Kourim
Coll. Czech. Chem. Commun. 26, 1082 (1961)
- 4) Z. Kolarik
Coll. Czech. Chem. Commun. 27, 983 (1962)
- 5) Z. Kolarik u. J. Szlaur
Coll. Czech. Chem. Commun. 28, 2818 (1963)
- 6) M.H. Kurbatov, G.B. Wood, J.D. Kurbatov
J. Phys. and Colloid Chem. 55, 1170 (1951)
- 7) M.H. Kurbatov, G.B. Wood und J.D. Kurbatov
J. Chem. Phys. 19, 258 (1951)
- 8) J.E. Duval und M.H. Kurbatov
J. Phys. Chem. 56, 982 (1952)
- 9) J.E. Duval Dissertation Abstr. 18, 412 (1958)
- 10) A. Krause Kolloid-Zeitschr. 72, 18 (1935)
- 11) I.M. Kolthoff und L.G. Overholser
J. Phys. Chem. 43, 767 (1939)
- 12) H. Funk und J. Siemroth
wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Witten-
berg, Math.-Nat. Reihe 10, 1015 (1961)
- 13) M.F. Taboury und J. Queuille
Compt. rend. 217, 150 (1943)
- 14) A.A. Shokol und L.F. Kozin
Zhur. Neorg. Khim. 4, 1687 (1959)
- 15) V.I. Plotnikov
Zhur. Neorg. Khim. 9, 451 (1964)
- 16) I.M. Kolthoff und B. Moskovitz
J. Phys. Chem. 41, 629 (1937)
- 17) Yu.V. Egorov, V.V. Pushkarev und E.V. Tkachenko
Zhur. Neorg. Khim. 6, 505 (1961)
- 18) W. Thiele Dissertation, Freie Universität Berlin
1970
- 19) E. merck 'Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit
Titriplex' S. 28 und 48

- 20) G.O. Müller 'Praktikum der quantitativen chemischen Analyse' Hirzel Verlag Leipzig 1951, S. 280
- 21) G. Jander, K.F. Jahr und H. Knoll 'Maßanalyse' S.225 Verlag Walter de Gruyter Berlin 1963
- 22) G. Jander, K.F. Jahr und H. Knoll 'Maßanalyse' S. 63 Verlag Walter de Gruyter Berlin 1963
- 23) K. Schmeiser 'Radioaktive Isotope' S. 106 Springer Verlag Berlin 1957
- 24) C.W. Davies und B.E. Hoyle
J. Chem. Soc. 1951, 233
- 25) H. Staude 'Physikalisch-chemisches Taschenbuch II' S. 1606/1607, Verlag Geest u. Portig, Leipzig 1949
- 26) I.M. Kolthoff Rec. Trav. chim. 42, 973 (1923)
- 27) C.W. Davies J. Chem. Soc. 1939, 349
- 28) 'Chemiker-Kalender' S. 464 Springer Verlag 1956
- 29) I.M. Kolthoff und L.G. Overholser
J. Phys. Chem. 43, 909 (1939)
- 30) P.S. Meleshko Kolloidn. Zh. 23, 726 (1961)
- 31) R.-R. Limbach Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1968
- 32) J. Geffner 'Treatment of Experimental Data' S.194 Verlag John Wiley + Sons, New York 1943

Lebenslauf

Am 10. September 1940 wurde ich, Rolf-Reiner Limbach, als Sohn des Diplom-Landwirts Dr. Robert Limbach und seiner Ehefrau Marie, geb. Ernst, in Berlin geboren. Die Volksschule besuchte ich ab Herbst 1947 ein Jahr in Beckstein/Baden und vier Jahre in Waging/Obb. Im Herbst 1952 trat ich in die Oberrealschule in Traunstein/Obb. ein und im Herbst 1954 in die Staatl. Mittelschule in Freilassing/Obb. Nach dort bestandener Abschlußprüfung der Mittleren Reife setzte ich im Herbst 1957 den Schulbesuch auf der Oberrealschule in Traunstein fort und legte hier im Jahre 1961 die Reifeprüfung ab.

Im November 1961 nahm ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Chemie auf. Im Juli 1964 legte ich die Diplomvorprüfung und im Mai 1967 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab. Meine Diplomarbeit 'Untersuchungen über den Einfluß von CO_2 bei der Sorption von Ba^{2+} an gefällttem Eisen(III)-hydroxid' fertigte ich anschließend im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, Abteilung Radiochemie, unter Anleitung von Herrn Professor Dr. W. Schulze an. Ab Juli 1968 arbeitete ich, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Schulze, an der vorliegenden Dissertation.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Bischoff, Broser, Franke, Fuchs, Funk, Gnichtel, Görler, Grimm, Hahn, Ibbeken, Jahr, Knoll, Kohler, Krebs, Kühne, Lassen, Lautsch, Liedholz, Manecke, Mehnert, Richter, Riemschneider, Schenk, Schneider, Schulze, Ueberreiter, Vetter, Wiemer und Willgallis.

Von April 1968 an bin ich im qualitativen anorganisch-chemischen Praktikum für Chemiker im Institut für Anorganische Chemie tätig: seit dem 1. April 1968 als studentische Hilfskraft, seit dem 1. Oktober 1968 als wissenschaftlicher Hilfsassistent und seit dem 1. April 1969 als wissenschaftlicher Assistent.

